N-Heterocyclyl-phenylsubstituierte cyclische Ketoenole

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-Heterocyclyl-phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide und/oder Microbizide.

- Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die N-Heterocyclyl-phenylsubstituierte cyclische Ketoenole einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbesserte Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur
 selektiven Unkrautbekämpfung mit verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden
 können.
- 10 Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.
- In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Arylpyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide
 Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind
 unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599, EP-A-415 211
 und JP-A-12-053670) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EPA-377 893 und EP-A-442 077).
- Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/062244, DE-A-10 231 333 und DE-A-10 239 479).
 - Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl-

30

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

 Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 03/062244 und DE-A-10 239 479 bekannt. Auch 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiphen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, und WO 03/062244).

5

10

15

20

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770 und WO 03/062244 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 99/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770 und WO 03/062244 beschrieben.

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte 2-Arylcyclopentandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366, WO 97/14 667 sowie WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770 und WO 03/062244). Außerdem sind ähnlich substituierte Verbindungen bekannt; 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-on aus der Publikation Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 sowie der Naturstoff Involutin (-)-cis-5-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclopent-2-en-one aus der Publikation Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Eine insektizide oder akarizide Wirkung wird nicht beschrieben. Außerdem ist 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-indandion aus der

Publikation J. Economic Entomology, <u>66</u>, (1973), 584 und der Offenlegungsschrift DE-A 2 361 084 bekannt, mit Angabe von herbiziden und akariziden Wirkungen.

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte 2-Arylcyclohexandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666, 4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-A 2 813 341, sowie Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)), WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/74770 und WO 03/062244).

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte 4-Aryl-pyrazolidin-3,5-dione akarizide, insektizide und herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. WO 92/16 510, EP-A-508 126, WO 96/11 574, WO 96/21 652, WO 99/43649, WO 99/47525, WO 99/48869, WO 99/55673 WO 01/17 351, WO 01/17 352, WO 01/17 353, WO 01/17 972, WO 01/17 973, WO 03/028446 und WO 03/062244.

Die Wirksamkeit und/oder Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I) gefunden

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

in welcher

5

10

15

X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,
Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano stehen,

25 Z für einen jeweils gegebenenfalls gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten über ein Stickstoffatom an den Phenylring gebundenen Heterocyclus steht, der durch ein bis zwei Carbonylgruppen unterbrochen sein kann, CKE für eine der Gruppen

worin

5

10

15

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

- D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
- A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle von CKE=8 ein weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.
- A und Q¹ gemeinsam für gegebenenfalls durch Halogen oder Hydroxy substituiertes

 Alkendiyl oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder
 - Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 - Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

25

worin

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

-6-

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5

10

15

20

25

30

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (8) der Gruppe CKE ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-8):

$$A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-1), \qquad A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-2),$$

$$A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-3), \qquad A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-4),$$

$$A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-5), \qquad A \longrightarrow C \longrightarrow Z \qquad (I-6),$$

$$A \longrightarrow C \longrightarrow$$

worin

5

A, B, D, G, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn CKE für die Gruppe (1) steht,

(I-1-a):

(I-1-c):

(I-1-e):

(I-1-g):

(I-1-b):

(I-1-d):

(I-1-f):

worin

A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G

ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn CKE für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

(I-2-c):

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

(I-2-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

(I-2-b):

$$R^1$$
 $A \rightarrow X$
 $X \rightarrow Y$
 $X \rightarrow Y$

(I-2-d):

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
X & X \\
O & W & Z
\end{array}$$

(I-2-f):

(1-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^{6} \\
 & X \\
 & X \\
 & X
\end{array}$$

worin

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 , \mathbb{R}^5 , \mathbb{R}^6 und \mathbb{R}^7 die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn CKE für die Gruppe (3) steht,

(I-3-a):

.5

(I-3-c):

(I-3-b):

$$R^1$$
 A
 X
 Z
 Z

(I-3-d):

- 11 -

(I-3-e):

$$(I-3-f)$$
:

$$\begin{array}{c|c}
L & R^4 \\
O-P & X & R^5 \\
\hline
S & O & W
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & O - E \\
 & X \\
 & X \\
 & Z
\end{array}$$

(I-3-g):

worin

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G 5 in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-4-A) und (I-4-B) vorliegen,

$$(I-4-A) \qquad \qquad (I-4-B)$$

$$A \qquad O \qquad X$$

$$D \qquad O \qquad W$$

$$Z \qquad O \qquad W$$

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-4-A) und (I-4-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-4-A) und (I-4-B)

lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, dass die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn CKE für die Gruppe (4) steht,

(I-4-a):

5

$$(I-4-c)$$
:

$$(I-4-b):$$

$$(I-4-d)$$
:

(I-4-f):

(I-4-g):

$$A \longrightarrow O$$
 X
 $X \longrightarrow Y$
 $A \longrightarrow Y$

worin

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn CKE für die Gruppe (5) steht,

(I-5-a):

(I-5-c):

$$R^2-M$$
 S
 N
 S
 X
 Y
 Y
 Y
 Y

(I-5-b):

(I-5-d):

$$R^3$$
-SO₂-O X

(I-5-e):

(I-5-g):

$$\begin{array}{c|c}
A \\
S \\
O \\
R^7 - N \\
R^6
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
O \\
X \\
Y \\
Z
\end{array}$$

worin

A, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5 Die Verbindungen der Formel (I-6) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) vorliegen,

(I-6-A)

(I-6-B)

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, dass die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g):

5

(I-6-c):

(I-6-b):

$$R^1$$
 A
 O
 X
 B
 Q^1
 Q^2
 O
 W
 Z

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 16 -

(I-6-e): (I-6-f):

(I-6-g):

worin

A, B, Q¹, Q², E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5 Die Verbindungen der Formel (I-7) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-7-A) bzw. (I-7-B) vorliegen, was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-7) zum Ausdruck gebracht werden soll:

Die Verbindungen der Formeln (I-7-A) bzw. (I-7-B) können sowohl als Gemische als auch in Form 10 ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt ein, dass die betreffende Verbindung gegebenenfalls als Isomerengemisch oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen kann.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-7-a) bis (I-7-g):

(I-7-a):

5

(I-7-d):

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^6
 X
 $E-O$
 X
 Z

(I-7-g):

worin

10

A, B, E, L, M, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-8) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G 5 in den zwei isomeren Formeln (I-8-A) und (I-8-B) vorliegen,

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-8) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-8-A) und (I-8-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formel (I-8-A) und (I-8-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, dass die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-8-a) (bis (I-8-g), wenn Het für die Gruppe (8) steht,

(I-8-a):

(I-8-b):

(I-8-c):

(I-8-d):

(I-8-e):

(I-8-f):

(I-8-g):

5 worin

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält substituierte 3-(N-Heterocyclyl)-phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

in welcher

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B \\ D \xrightarrow{N} Q \\ W \xrightarrow{Z} Y$$
 (II)

10

5

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Außerdem wurde gefunden, dass man substituierte 3-(N-Heterocyclyl)-phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

in welcher

5 A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Carbonsäureester der Formel (III)

$$A CO_2R^8$$

$$O V$$

$$V$$

$$Z$$
(III)

in welcher

10 A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(C) Weiterhin wurde gefunden, dass man substituierte 3-(N-Heterocyclyl)-phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

$$B \xrightarrow{A} HO X$$
 $S \xrightarrow{V} Z$
(I-3-a)

in welcher

15

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

B-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

10 (D) Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen substituierten 3-(N-Heterocyclyl)-phenylpyron-Derivate der Formel (I-4-a)

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (V)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

5 in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

in welcher

10 W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

15 (E) dass man die neuen substituierten 2-(N-Heterocyclyl)-phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-5-a)

in welcher

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Thioamide der Formel (VII)

in welcher

5 A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

(F) dass man Verbindungen der Formel (I-6-a)

15 in welcher

A, B,Q 1 , Q 2 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man

Ketocarbonsäureester der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 Y
 Z
 $(VIII)$

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R⁸ für Alkyl (insbesondere C₁-C₈-Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert.

Außerdem wurde gefunden,

(G) dass man Verbindungen der Formel (I-7-a)

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^6
 A
 B
 Q^6
 Q^6

10

5

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y and Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^4
 Q^5
 Z
(IX)

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

5 R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(H) Weiterhin wurde gefunden, dass man die Verbindungen der Formel (I-8-a)

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (X)

in welcher

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

5

10

α) mit Verbindungen der Formel (VI)

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt, oder

ß) mit Verbindungen der Formel (XI)

$$\begin{array}{c|c} Y & & & \\ \hline & & & \\ Z & & & \\ \hline & & & \\ W & O & \\ \end{array}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

und U für NH2 oder O-R8 steht,

wobei R8 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, oder

γ) Verbindungen der Formel (XII)

$$\begin{array}{c|c} X & A & A \\ \hline N & CO_2R^8 \\ \hline Z & W & D \end{array} \tag{XIII)}$$

in welcher

A, D, W, X, Y, Z und R⁸

die oben angegebene Bedeutung haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Außerdem wurde gefunden

- (I) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-8-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

$$\mathsf{Hal} \bigvee_{\mathsf{O}} \mathsf{R}^{\mathsf{1}} \tag{XIII)}$$

in welcher

10

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

 $R^{1}\text{-CO-O-CO-R}^{1} \qquad (XIV)$

in welcher

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(J) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

 R^2 -M-CO-Cl (XV)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

- dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- 20 mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XVI)

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

5

und

(L) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-8-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-CI (XVII)

in welcher

10 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(M) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-8-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

20 in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-8-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

in welchen

5

10

25

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-8-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- 20 (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^6-N=C=L$$
 (XXI)

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

5

$$R^6$$
 N CI $(XXII)$

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

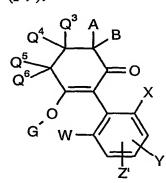
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt,

(P) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1) bis (I-8), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'bis (I-8'),

A S O-G W

(I-6'):

(I-7'):



(1-8'):

in welchen

5

10

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z' für Chlor, Brom, Jod, bevorzugt für Brom steht,

mit NH-Heterocyclen der Formel (XXIII)

H-Z (XXIII)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Kupfer-I-Salze in Frage kommen.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder Herbizide und/oder Fungizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun auch gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

(a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welcher CKE, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

5

10

15

20

25

30

(b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), a-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-αtrifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyloxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäureethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlorphenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonylbenzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxybenzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)

5

10

15

20

25

30

$$(X^1)_n$$
 O B^{21} (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^3$$
 X^2
 X^2

oder der Formel (IIc)

wobei

- 5 n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
 - A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

$$R^{26}$$
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 OR^{27}
 OR^{26}
 OR^{27}
 OR^{27}
 OR^{26}
 OR^{27}
 OR^{26}
 OR^{27}
 OR^{27}

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
 - R²¹ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R²² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
- 15 R^{23} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 - R²⁴ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-

alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,
 - R²⁶ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - R²⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,
- 15 R²⁸ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy
 oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)

$$O \xrightarrow{R^{30}} (X^5)_n$$

$$SO_2$$

$$O \xrightarrow{N} (X^4)_n$$

$$(IId)$$

oder der allgemeinen Formel (IIe)

$$R^{32} \xrightarrow{N} (X^{5})_{n}$$

$$R^{29} \xrightarrow{N} (X^{4})_{n}$$

$$SO_{2} \xrightarrow{N} (IIIe)$$

wobei

10

15

20

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

5 R²⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

R³² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁ C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und

25 X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio,
- W und Y stehen bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano,
 - Z steht bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes über ein Stickstoffatom an den Phenylring gebundenes Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrrolyl, Indolyl, Benzimidazolyl, Benz-pyrazolyl, Benztriazolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Piperazidinyl, Morpholinyl oder Thiomorpholinyl,

CKE steht bevorzugt für eine der Gruppen

5

15

- 40 -

5

10

- A steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyriazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Thienyl), Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁-C₆-alkyl,
- B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für gesättigtes C3-C10-Cycloalkyl oder ungesättigtes C5-C10-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C1-C8-Alkyl, C3-C10-Cycloalkyl, C1-C8-Halogenalkyl, C1-C8-Alkoxy, C1-C8-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C₁C₄-Alkyl substituierte Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine
 Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden
 ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₈-Cyclo25 alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den
 Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl) oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

D

5

10

15

20

25

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen (AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 42 -

enthalten ist, oder

5

10

A und Q¹ stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₄-C₆-Alkendiyl, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine C_1 - C_2 -Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

Q1 steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

O², O⁴, O⁵ und O⁶ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder
 - Q³ und Q⁴ stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituierten C₃-C₇-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_{\overline{4}}R^3$ (d), R^5 (e), R^5 (e), R^7 (g), insbesondere für (a), (b), (c) oder (g)

in welchen

15

25

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

20 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem

10

15

gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt nicht mehr als zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl (beispielsweise Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl),

- R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,
- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- 25 R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis neunfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch einfach bis fünffach Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-

 C_8 -alkyl)amino, C_1 - C_8 -Alkylthio, C_2 - C_8 -Alkenylthio, C_3 - C_7 -Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

- R6 und R7 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy,
 - R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder
 - R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl,

25

- ${
 m R}^{15}$ und ${
 m R}^{16}$ sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für ${
 m C}_1$ - ${
 m C}_6$ -Alkyl oder
- R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂-C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,
- R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

- R17 und R18 stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 5 R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino.

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano,

W und Y stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

Z steht besonders bevorzugt für einen der Reste

v1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro,

v2 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl,

V¹ und V² stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Fluor substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Sauerstoff unterbrochen sein kann oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Butadienyl,

10

CKE steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-3), (I-4), (I-6) und (I-7)) jeweils einfach bis zweifach gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-

- B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxyl-C₁-C₂-alkyl oder
- 15 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls

genalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

einfach bis zweifach durch C_1 - C_6 -Alkyl, Trifluormethyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiert ist mit der Maßgabe, dass dann Q^3 besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl steht oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅
 C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte
 Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls einfach bis zweifach durch
 Methyl oder Ethyl substituierte Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch
 eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie
 gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet mit der Maßgabe, dass
 dann Q³ besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl steht,
 - A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, mit der Maßgabe, dass dann Q³ besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl steht,

- b steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Pyridyl, oder
- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy in Frage kommen oder
- A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

$$\bigvee_{N}$$

AD-1

AD-2

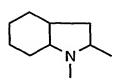
AD-3

AD-4

AD-5

$$\bigcap_{N}$$

AD-6



AD-7

AD-8

AD-9

AD-10

oder

- A und Q¹ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₄-Alkendiyl oder
- Q¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- Q² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_3 10 Alkyl,

- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl oder gegebe- Q^3 nenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, oder
- Q³ und Q⁴ stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C1-C2-Alkyl oder C1-C2-Alkoxy 5 substituierten gesättigten C5-C6-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, mit der Maßgabe, dass dann A besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl steht, oder
 - steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen G

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{5} (e), R^{6} (e), R^{7} (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

- für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, E
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder R^1 15 Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C1-C2-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C1-C2-Alkyl oder C1-C2-Alkoxy substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff ersetzt sind,
- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-20 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,
 - steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor sub- \mathbb{R}^2 stituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - R⁵ steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio,

5

20

25

- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl,
- R⁷ steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl,
- R⁶ und R⁷ stehen besonders bevorzugt zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Chlor,

- X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,
- Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl,
- Z steht ganz besonders bevorzugt für einen der Reste

10

V¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Cyano,

CKE steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, für Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und nur im Fall der Verbindungen der Formel

(I-5) für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

- 53 -

- B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder
- 5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff steht oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₆-Cycloalkyl, welches durch mit zwei nicht direkt benachbarten Sauerstoffatomen enthaltende Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff steht oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C5-C6-Cycloalkyl oder C5-C6-Cycloalkenyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C2-C4-Alkandiyl oder C2-C4-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, mit der Maßgabe, dass dann Q³ ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,
- D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, für Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

25 oder

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für die Gruppe AD-1

¢

- A und Q¹ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder
- Q1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- Q² steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl,
 - Q³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder iso-Propyl, oder
- Q³ und Q⁴ stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring, mit der Maßgabe, dass dann A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,
 - G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $-SO_{2}-R^{3}$ (d), R^{7} (g)

insbesondere für (a), (b) oder (c)

- in welchen
 - E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-alkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

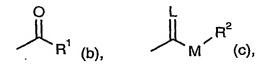
- für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - R5 steht ganz besonders bevorzugt für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio,
- steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl,
- 25 R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl oder Allyl,
 - R6 und R7 stehen ganz besonders bevorzugt für einen C₄-C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - W steht hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 30 X steht hervorgehoben für Chlor, Methyl oder Ethyl,

- Y steht hervorgehoben für Wasserstoff,
- Z steht hervorgehoben für den Rest in der 4- oder 5-Position

- V¹ steht hervorgehoben für Chlor oder Methoxy,
- 5 CKE steht hervorgehoben für eine der Gruppen

- A steht hervorgehoben für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Cyclopropyl,
- B steht hervorgehoben für Wasserstoff oder Methyl oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen hervorgehoben für gesättigtes C5-C6-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ hervorgehoben für Wasserstoff steht,
 - D steht hervorgehoben für Wasserstoff,
- ·15 oder
 - A und D stehen gemeinsam hervorgehoben für C₃-C₅-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt ist
 - Q¹ steht hervorgehoben für Wasserstoff,

- Q² steht hervorgehoben für Wasserstoff,
- Q³ steht hervorgehoben für Methyl,
- Q4 steht hervorgehoben für Methyl oder
- Q³ und Q⁴ stehen hervorgehoben gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gesättigten C₅-C₆-Ring, mit der Maßgabe, dass dann A hervorgehoben für Wasserstoff steht,
 - Q⁵ steht hervorgehoben für Wasserstoff,
 - Q6 steht hervorgehoben für Wasserstoff,
 - G steht hervorgehoben für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

- L für Sauerstoff steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- R^1 steht hervorgehoben für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 -alkyl,
- 15 R^2 steht hervorgehoben für C_1 - C_8 -Alkyl oder Benzyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

20 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß hervorgehoben werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

٤ ۽

Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

Tabelle 1:

5

$$W = CH_3$$
, $X = CH_3$, $Y = H$, $Z = 4$ —CI

В D CH₃ H H C₂H₅ H H C₃H₇ H H i-C₃H₇ Н H C₄H₉ H H i-C₄H₉ H H s-C₄H₉ H H t-C₄H₉ H H CH₃ CH₃ H C_2H_5 CH₃ H C₃H₇ CH_3 H i-C₃H₇ CH₃ H C_4H_9 CH₃ H i-C₄H₉ CH₃ H CH₃ s-C₄H₉ H CH₃ t-C₄H₉ H C₂H₅ C₂H₅ H C_3H_7 C_3H_7 H CH₃ H

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
CH ₃		н
\bigcirc	CH ₃	H
-(CF	I ₂) ₂ -	H
-(CI	H ₂) ₄ -	H
-(CF	H ₂) ₅ -	H
-(CF	H ₂)6-	H
-(CI	H ₂) ₇ -	H
-(CH ₂) ₂ -(O-(CH ₂) ₂ -	H
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₂ -	S-(CH ₂) ₂ -	Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CH(C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CH	C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CHi	-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	Н
-(CH ₂) ₂ -CH(OCH3-(CH2)2-	Н
-(CH ₂) ₂ -CHC	OC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH-		· H
- CH ₂ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂) ₄		H

Fortsetzung Tabelle 1:			
Ā	В	D	
— CH ₂ —	$\begin{array}{c} CH - CH - (CH_2)_2 - \\ CH_2)_3 - \end{array}$	H	
		н	
		Н	
A	D	В	
	-(CH ₂) ₃ -	H	
	-(CH ₂) ₄ -	H	
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	H	
-(CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	H	
	-CH ₂ -S-CH ₂ -	H	
	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H	
	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	Н	
—CH ₂ —CH——CH—		Н	
H	CH ₃	H	
H	C ₂ H ₅	H	
Н	C ₃ H ₇	H	
H	i-C ₃ H ₇	H	
H	Δ_	Н	
н		н	
н		Н	

A	D	В
СНЗ	CH3	Н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
СН3	C ₃ H ₇	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
СН3	Δ_	Н
СН3		Н
СН3		H
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

Tabelle 2: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = CH_3$$
, $X = C_2H_5$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 3: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = CH_3$$
, $X = Cl$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = C_2H_5$$
, $X = C_2H_5$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = C_2H_5$$
, $X = CI$, $Y = H$, $Z = 4 - N$

Tabelle 6: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = H, X = CH_3, Y = H, Z = 5$$

Tabelle 7: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben

$$W = H, X = CI, Y = H, Z = 5$$

5 Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

Tabelle 8:

$$W = CH_3$$
, $X = CH_3$, $Y = H$, $Z = 4$

Α .	В
CH ₃	Н
C ₂ H ₅	Н
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C4H9	H
t-C4H9	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅ C ₃ H ₇	СН3
C ₃ H ₇	CH ₃

Û

Fortsetzung Tabelle 8:

A	В		
i-C ₃ H ₇	CH ₃		
C ₄ H ₉	CH ₃		
i-C ₄ H ₉	CH ₃		
s-C ₄ H ₉	CH ₃		
t-C4H9	CH ₃		
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇		
_	CH ₃		
	СН3		
	СН3		
-(CI	H ₂) ₂ -		
-(CI	H ₂) ₄ -		
-(Cl	-(CH ₂) ₅ -		
-(CH ₂) ₆ -			
-(CH ₂) ₇ -			
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -			
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -			
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -			
-CH ₂ -CHC	CH3-(CH2)3-		
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -			
(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -			
-(CH ₂) ₂ -CH(OC ₄ H ₉ -(CH ₂) ₂ -		

Fortsetzung Tabelle 8:

A	В		
	-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		
	-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		
	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH-		
	$-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH-CH_2-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH-$		
•	- CH ₂ - CH - (CH ₂) ₂ - (CH ₂) ₃ - (CH		

Tabelle 9: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = CH_3$$
, $X = C_2H_5$, $Y = H$, $Z = 4$

5 Tabelle 10: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = CH_3$$
, $X = CI$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 11: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = C_2H_5$$
, $X = C_2H_5$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 12: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = C_2H_5$$
, $X = Cl$, $Y = H$, $Z = 4$

Tabelle 13: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = H, X = CH_3, Y = H, Z = 5$$

5 Tabelle 14: A und B wie in Tabelle 8 angegeben

$$W = H, X = Cl, Y = H, Z = 5$$

Im einzelnen seien außer bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-8-a) genannt:

10 Tabelle 15: W, X, Y und Z wie in Tabelle 1 angegeben.

A	D .
CH ₃	CH ₃
CH₃	-(CH ₂) ₂ OH-
CH ₃	-(CH ₂) ₂ OCH ₃ -
CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -

A	D	
-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃ -	-(CH ₂) ₂ -O-CH ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -OCH ₃ -	
-(CH ₂) ₃ -	
-((CH ₂) ₄ -	
-(CH2)) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
<u>\</u>	o	
0		
H ₃ CO		
X		

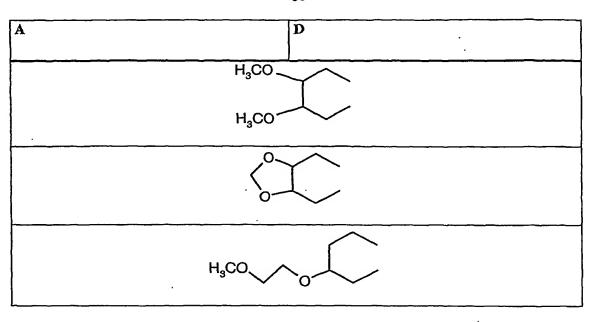


Tabelle 16: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 17: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 18: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 19: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 5 angegeben.

10 Tabelle 20: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 21: A und D wie in Tabelle 15 angegeben

W, X, Y und Z wie in Tabelle 7 angegeben.

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen ("Herbizid-Safenern") der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

A¹ steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen

10

15

$$R^{26}$$
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{28}
 OR^{27}
 OR^{28}
 OR^{29}
 OR^{29}

A² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen.

R²¹ steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

R²² steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

R²³ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch

15

20

30

C

zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden.

- R^{26} steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
- R^{27} steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl.
- R^{28} steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-10 Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
 - X^1 steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
 - X^2 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
 - X^3 steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
- R^{29} 25 steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
 - R^{30} steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
 - R^{31} steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino,

10

15

20

25

30

 R^{33}

 X^4

Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopropyl-thio, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopropyl-thio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino,

R³² steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl.

steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Tri-fluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

X⁵ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)

$$(X^1)_n \xrightarrow{4}_{\Delta^1} Q$$

$$A^2$$

$$A^2$$

$$A^2$$

$$A^2$$

$$A^3$$

$$A^2$$

$$A^3$$

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X ¹) _n	A ¹	\mathbb{R}^{21}
Па-1	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OCH ₃	OCH₃
Па-2	(2) CI, (4) CI	H ₃ C OC ₂ H ₅	OCH₃
IIa-3	(2) CI, (4) CI	H ₃ C OCH ₃	OC₂H₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OC ₂ H ₅	OC₂H₅
Па-5	(2) CI	N N	OCH₃

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X ¹) _n	A^1	R ²¹
Па-6	(2) Cl, (4) Cl	N N	OCH₃
Па-7	(2) F	N.N.	OCH₃
Па-8	(2) F	N N CI	OCH₃
Па-9	(2) CI, (4) CI	Cl ₃ C	OC₂H₅
Па-10	(2) CI, (4) CF ₃	N N N	OCH ₃
Па-11	(2) CI	N N F	OCH₃
Па-12	-	O-N	OC ₂ H ₅
Ha-13	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C	OC ₂ H ₅

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X ¹) _n	A ¹	R ²¹
Па-14	(2) Cl, (4) Cl	C ₃ H ₇ -i	OC₂H₅
Па-15	(2) CI, (4) CI	C ₄ H _g -t	OC₂H₅
Па-16	(2) Cl, (4) Cl	H ₂ -C O-N	OC₂H₅
Па-17	(2) Cl, (4) Cl	0-N	OC ₂ H₅
Па-18	-		OH

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

5 <u>Tabelle</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel- Nr.	(Position) X ²	(Position) X ³	A ²	R ²²
Пb-1	(5) Cl	-	CH ₂	ОН
IIb-2	(5) Cl		CH ₂	OCH₃

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

Beispiel-	(Position)	(Position)		
Nr.	X^2	X^3	A^2	R ²²
IIb-3	(5)	-	CH ₂	OC ₂ H ₅
	CI			
IIb-4	(5)	-	CH ₂	OC ₃ H ₇ -n
•	CI			
IIb-5	(5)	-	CH ₂	OC ₃ H ₇ -i
	Cı		1	:
IIb-6	(5)	-	CH ₂	OC4H9-n
	Cl			
IIb-7	(5)	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H ₁₁ -n
	Cl			
IIb-8	(5)	(2)	CH ₂	OH
	CI	F		
IIb-9	(5)	(2)	CH ₂	OH
	Cl	Cl		
IIb-10	(5)	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
	Cl			
Пь-11	(5)	-	CH ₂	OC ₄ H ₉ -i
	Cl			
IIb-12	(5)	-	CH ₂	H ₂ C CH
	CI			H _s c/CH
			,	
				H ₂ C
				O H CH3
IIb-13	(5)	 -	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
,	CI		H ₂ C CH	
			°>\o	
			/ Å	
IIb-14	(5)	-	Ç ₂ H ₅	OC₂H₅
	Cl		0~0	
			´ H `	
			<u> </u>	<u> </u>

Beispiel-	(Position)	(Position)		
Nr.	X ²	X ³	A^2	R ²²
Пь-15	(5)	-	CH ₃	OCH3

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

$$R^{23}
\downarrow N R^{24}
\downarrow N R^{25}$$
(IIc)

5 <u>Tabelle</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel-		
Nr.	R ²³	N(R ²⁴ ,R ²⁵)
Пс-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
IIc-2	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃
		N
IIc-3	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃
		N O CH₃
		O11 ₃
IIc-4	CHCl ₂	
		N O
Пс-5	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃
		C ₆ H ₅

Beispiel-		
Nr.	R ²³	$N(R^{24},R^{25})$
IIc-6	CHCl₂	CH ₃
IIc-7	CHCl₂	H ₃ C CH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

$$O \bigvee_{R^{31}} \bigvee_{N} (X^{5})_{n} \bigvee_{N} (X^{4})_{n}$$

$$(IIId)$$

5 <u>Tabelle</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²⁹	R ³⁰	R ³¹	(X ⁴) _n	(X ⁵) _n
IId-1	H	H	CH₃	(2) OCH ₃	-
IId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	••
IId-3	Н	Н	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IId-4	Н	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IId-5	Н	Н		(2) OCH₃	-

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²⁹	\mathbb{R}^{30}	R ³¹	(X ⁴) _n	(X ⁵) _n
Пd-6	н	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-7	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
IId-8	н	Н	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
IId-9	Н	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	İ
Пd-10	Н	H		(2) OCH₃	-
•				(5) CH₃	
Пd-11	H	H	OCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-12	H	H	OC₂H₅	(2) OCH ₃	-
			·	(5) CH ₃	
IId-13	H	H	OC₃H ₇ -i	(2) OCH₃	-
				(5) CH ₃	
IId-14	H	Н	SCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
IId-15	H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-16	H	H	SC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-17	Н	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
11d-18	н	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
IId-19	н	Н	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	•
			·	(5) CH ₃	
IId-20	Н	н	NH	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-21	H	H	NHCH₃	(2) OCH₃	-

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²⁹	\mathbb{R}^{30}	\mathbb{R}^{31}	(X ⁴) _n	(X ⁵) _n
IId-22	H	H	NHC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IId-23	H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IId-24	H	H	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃	-
				(4) CH ₃	
IId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

$$R^{32}$$
 R^{33}
 R^{29}
 R

5 <u>Tabelle</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel- Nr.	R ²⁹	R ³²	R ³³	(Positionen) (X ⁴) _n	(Positionen) (X ⁵) _n
IIe-1	H	H	CH₃	(2) OCH ₃	-
Пе-2	H	H	C₂H₅	(2) OCH ₃	-
IIe-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IIe-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IIe-5	Н	Н	\bot	(2) OCH ₃	-
IIe-6	H	CH₃	CH₃	(2) OCH ₃	-
Ile-7	H	Н	CH ₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-8	H ·	Н	C₂H₅	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-9	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH₃ (5) CH₃	-

5

15

Beispiel- Nr.	R ²⁹	\mathbb{R}^{32}	R ³³	(Positionen) (X ⁴) _n	(Positionen) (X ⁵) _n
Пе-10	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
Пе-11	H	н		(2) OCH ₃ (5) CH ₃	-
IIe-12	H	CH₃	CH₃	(2) OCH ₃ (5) CH ₃	

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente (b')] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2218097, DE-A-2350547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19621522/US-A-6235680).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795/US-A-6251827).

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-1	Cloquintocet-mexyl
I-1	Fenchlorazole-ethyl
. I-1	Isoxadifen-ethyl
I-1	Mefenpyr-diethyl
I-1	Furilazole
I-1	Fenclorim
I-1	Cumyluron
I-1	Daimuron /Dymron
I-1	Dimepiperate
I-1	Пе-11
I-1	IIe-5
I-2	Cloquintocet-mexyl
I-2	Fenchlorazole-ethyl
I-2	Isoxadifen-ethyl
I-2	Mefenpyr-diethyl
I-2	Furilazole
I-2	Fenclorim
<u>I-2</u>	· Cumyluron
I-2	Daimuron /Dymron
I-2	Dimepiperate
I-2 .	He-11
I-2	IIe-5
I-3	Cloquintocet-mexyl
I-3	Fenchlorazole-ethyl
I-3	Isoxadifen-ethyl
I-3	Mefenpyr-diethyl
I-3	Furilazole
I-3	Fenclorim

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-3	Cumyluron
I-3	Daimuron /Dymron
I-3	Dimepiperate
I-3	IIe-5
I-3	Пе-11
I-4	Cloquintocet-mexyl
I-4	Fenchlorazole-ethyl
I-4	Isoxadifen-ethyl
I-4	Mefenpyr-diethyl
I-4	Furilazole
I-4	Fenclorim
I-4	Cumyluron
I-4	Daimuron /Dymron
I-4	Dimepiperate
I-4	IIe-11
I-4	Пе-5
I-5 .	Cloquintocet-mexyl
. I-5	Fenchlorazole-ethyl
I-5	Isoxadifen-ethyl
I-5	Mefenpyr-diethyl
I-5	Furilazole
I-5	Fenclorim
I-5	Cumyluron
I-5	Daimuron /Dymron
I-5	Dimepiperate
I-5	IIe-5
I-5	Ile-11
I-6	Cloquintocet-mexyl
I-6	Fenchlorazole-ethyl
I-6	Isoxadifen-ethyl
I-6	Mefenpyr-diethyl
I-6	Furilazole
I-6	Fenclorim

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-6	Cumyluron
I-6	Daimuron /Dymron
I-6	Dimepiperate
I-6	IIe-5
I-6	He-11
I-7	Cloquintocet-mexyl
I-7	Fenchlorazole-ethyl
I-7	Isoxadifen-ethyl
I-7	Mefenpyr-diethyl
I-7	Furilazole
I-7	Fenclorim
I-7	Cumyluron
I-7	Daimuron /Dymron
I-7	Dimepiperate
I-7	· IIe-5
I-7	Пе-11
I-8	Cloquintocet-mexyl
I-8	Fenchlorazole-ethyl
I-8	Isoxadifen-ethyl
I-8	Mefenpyr-diethyl
I-8	Furilazole
I-8	Fenclorim
I-8	Cumyluron
I-8	Daimuron /Dymron
I-8	Dimepiperate
I-8	IIe-5
I-8	Ne-11

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus N-Heterocyclyl-phenyl substituierten cyclischen Ketoenole der allgemeinen Formel (I) und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Gruppe (b') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

5

5

10

15

20

Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Gruppe (b') geeignet sind, die schädigende Wirkung von N-Heterocyclyl-phenyl substituierten cyclischen Ketoenolen auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Gruppe (b'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[6-Methyl-3-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenylacetyl]-1-amino-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) O-[2-Chlor-5-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenylacetyl]-2-hydroxyisobuttersäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 2-[6-Methyl-3-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 85 -

$$\begin{array}{c|c} H_3CO \\ \hline \\ H_3C \\ \hline \\ S \\ \hline \\ O \\ \hline$$

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D) (Chlorcarbonyl)-2-[2,6-dimethyl-4-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl)]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[2,6-dimethyl-4-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 5-[2,6-Dimethyl-(N-4-chlorpyrazolyl-phenyl)]-2,3-tetramethylen-4-oxo-valeriansäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 5-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl)-phenyl]-2,2-dimethyl-5-oxo-hexansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Hα) Hexahydropyridazin und (Chlor-carbonyl)-2-[2,6-dimethyl-4-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-keten als Ausgangsverbindungen, so kann der Reaktionsverlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Hβ) Hexahydropyridazin und 2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenylmalonsäuredimethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Hγ) 1-Ethoxycarbonyl-2-[2,6-dimethyl-4-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenylacetyl]-hexahydropyridazin als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Iα) 3-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl-phenyl)-5,5-dimethylpyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (I) (Variante ß) 3-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl-)-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} H_3C \\ OH \\ OH \\ OCH_3 \end{array} \begin{array}{c} H_3C-CO \\ H_3C-CO \\ \hline \\ Base \end{array} \begin{array}{c} H_3C \\ OH \\ \hline \\ \\ OCH_3 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ OCH_3 \\ \hline \\ OCH_3 \end{array}$$

5

10

15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (J) 8-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl)-phenyl]-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäure-ethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (K), 3-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (L) 2-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl)-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (M) 2-[2,6-Dimethyl-4-(N-4-chlor-pyrazolyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-dimethyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} OH \xrightarrow{CH_{3}} OH \xrightarrow{CH_{3}} H_{3}C \xrightarrow{CH_$$

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (N) 3-[2-Chlor-5-(N-4-chlorpyrazolyl)phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann
der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (O) (Variante α) 3-[6-Methyl-3-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (O) (Variante ß) 3-[2-Chlor-5-(N-4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (P) 3-[2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-4,4-(pentamethylen)-pyrrolidin-2,4-dion und 4-Chlorpyrazol als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

10 A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXIV)

in welcher.

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurederivaten Formel (XXV)

$$Z$$
 X
 COT
 (XXV)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 T für eine durch Carbonsäureaktivierungsreagenzien wie Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (wie z.B. Dicyclohexylcarbondiimid), Phosphorylierungsreagenzen (wie z.B. POCl₃, BOP-Cl), Halogenierungsmittel z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosgen, Sulfonsäurechloride (z.B. Toluolsulfonsäurechlorid) oder Chlorameisensäureester eingeführte Abgangsgruppe steht,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968) oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXVI)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXVI)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XXVII)

in welcher

10 A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurederivaten der Formel (XXV)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15 T die oben angegebene Bedeutung hat,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren und wie aus den Herstellungsbeispielen ersichtlich darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVIII)

$$\begin{array}{c} X \\ Z \\ \hline \\ Z \\ \hline \\ W \\ \hline \\ CO_2H \\ \end{array} \qquad (XXVIII)$$

in welcher

5

10

15

20

25

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid), Phosphorylierungsreagenzien wie (z.B. POCl₃, BOP-Cl), Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebe-

nenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid oder Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIV) und (XXVII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXVII), in der A und B einen Ring bilden, sind im Allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man unter den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

F

Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

(B-Isomeres)

5

(\alpha-Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

in welcher

10 A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXIX)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXXIX)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurederivaten der Formel (XXV)

- 96 -

$$Z$$
 X
 COT
 $(XXXV)$

in welcher

T, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXX)

$$Z \xrightarrow{X} D \qquad C \equiv N \qquad (XXXX)$$

5

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXX) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

in welcher

15 A, B, W, X, Y, Z und R⁸

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

43

- 97 **-**

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXXI-A)

in welcher

5

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurederivaten der Formel (XXV)

10 in welcher

T, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXVIII)

in welcher

15

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI-B)

in welcher

A, B und \mathbb{R}^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 Hal für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXVIII) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXXI-B) sind käuflich.

. Beispielsweise erhält man die Verbindungen der Formel (XXVIII),

10

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c}
X \\
Z \\
W
\end{array}$$

$$CO_2R^6$$
(XXXXII)

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen, in Gegenwart eines Lösungsmittels unter allgemein bekannten Standardbedingungen verseift.

Die Verbindungen der Formel (XXXII) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c}
X \\
Z
\end{array}
CO_2R^8$$
(XXXIII)

5

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält man beispielsweise nach dem in den Beispielen beschriebenen Verfahren (Q),

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a)

$$\begin{array}{c} X \\ Z' \\ W \end{array} CO_2R^8 \end{array} \qquad (XXXII-a)$$

10

15

20 -

()
in welcher

R⁸, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben, und

Z' für Halogen (insbesondere für Brom) steht,

in Gegenwart eines HN-haltigen Heterocyclus der Formel (XXIII), in welcher Z die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart einer Base und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators (bevorzugt Kupfersalze wie z.B. Kupfer(I)iodid) umsetzt (S. Buchwald et. al. JACS 123, 7727, 2001).

Die Phenylessigsäureester der Formel (XXXII-a) sind teilweise aus den Anmeldungen WO 96/35 664 und WO 97/02 243 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

- 100 -

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

5 A, B, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c}
Y \\
Z
\end{array}
\qquad \begin{array}{c}
X \\
CO_2R^8
\end{array}$$
(XXXII)

10

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXIII)

15 in welcher

1,2

A, B und V die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXIII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), <u>26</u>, 1589).

Die bei den obigen Verfahren (D), (E) und (H-α) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (VI) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (VI)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

15 wenn man

10

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXIV)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

10

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXIV) sind neu. Sie lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 und WO 98/05638).

So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (XXXIV)

$$\begin{array}{c} X \\ Z \\ W \end{array} \begin{array}{c} CO_2H \\ CO_2H \end{array} \tag{XXXIV}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Phenylmalonsäurederivate der Formel (XI) mit $U = OR^8$

15

in welcher

U, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

20 Die Malonsäureester der Formel (XI) mit $U = OR^8$

in welcher

U, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff., WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 und WO 99/47525).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (V)

$$D \xrightarrow{\mathsf{CH}_2-\mathsf{A}} \mathsf{C}\mathsf{H}_2-\mathsf{A}$$

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

15

10

in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (VI) wurden bereits oben beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) benötigten Thioamide der Formel (VII)

in welcher

5

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die bei dem obigen Verfahren (F) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 Q^1
 Q^2
 CO
 X
 Q^2
 Q^3
 Q^2
 in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

15 Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäureester der Formel (VIII) beispielsweise, wenn man 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXV)

in welcher

5

W, X, Y, Z, A, B, Q¹ und Q² die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499) oder alkyliert (siehe Herstellungsbeispiel).

Die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXV)

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (WO 96/01 798, WO 97/14667, WO 98/39281).

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXV) beispielsweise, wenn man 2-Phenyl-3-oxo-adipinsäureester der Formel (XXXVI)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^8 \\
Z & Q^1 & Q^2 \\
Q & A & B & CO_2R^8
\end{array}$$
(XXXVI)

in welcher

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y and Z die oben angegebene Bedeutung haben und

 R^8 und $R^{8'}$ für Alkyl (insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl) stehen und

bei Einsatz der Verbindung der Formel (XXXVIII) R⁸ für Wasserstoff steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

5 Die Verbindungen der Formel (XXXVI)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^{8'} \\
\hline
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q^2 & CO_2R^8 & (XXXVI)
\end{array}$$

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R⁸, R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben und in denen bei Einsatz der Verbindung der Formel (XXXVIII) R⁸ auch für Wasserstoff steht,

10 sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXVI) beispielsweise,

wenn man Dicarbonsäurehalbesterchloride der Formel (XXXVII),

$$\begin{array}{ccc}
Q^{1} & A & B \\
O = C & CO_{2}R^{8} & (XXXVII)
\end{array}$$

in welcher

15 A, B, Q^1 , Q^2 und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XXXVIII)

$$\begin{array}{c}
A & O \\
B & Q^2 & Q^1 & O
\end{array}$$
(XXXVIII)

in welcher

A, B, Q^1 und Q^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c} X \\ Z \\ W \end{array} O R^{8'} \\ (XXXII) \end{array}$$

5

10

in welcher

W, X, Y, Z und R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base acyliert (vgl. z.B. M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

Die Verbindungen der Formeln (XXXVII) und (XXXVIII) sind teilweise bekannte Verbindungen der Organischen Chemie und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel

(IX)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 in welcher

sind neu.

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

5 Man erhält die 6-Aryl-5-ketocarbonsäureester der Formel (IX) beispielsweise, wenn man 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XXXIX)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert, (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499).

Die 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XXXIX)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (WO 99/43649, WO 99/48869), beispielsweise wenn man

substituierte 2-Phenyl-3-oxo-heptandisäureester der Formel (XL)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁸ und R^{8'} für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl), stehen, und

5 bei Einsatz der Verbindung der Formel (XLII) R⁸ für Wasserstoff steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure verseift und decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

Die Verbindungen der Formel (XL)

10

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R⁸ und R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben, sind neu und erhältlich,

wenn man Dicarbonsäureester der Formel (XLI),

$$Q^{5}$$
 Q^{4}
 Q^{3}
 A
 B
 $CO_{2}R^{8}$
 $CO_{2}R^{8}$
 $CO_{2}R^{8}$
 $CO_{3}R^{8}$

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XLII)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6
 Q^{11}

5 in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ die oben angegebene Bedeutung haben

mit einem substituierten Phenylessigsäureester der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c} Y \\ Z \\ W \end{array} O R^{B} \qquad (XXXII)$$

in welcher

. 10

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base kondensiert.

Die Verbindungen der Formel (XLI) und (XLII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (H-α) und (H-β) als Ausgangsstoffe benötigten

Hydrazine der Formel (X)

$$A-NH-NH-D$$
 (X)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP-A-508 126, WO 92/16510, WO 99/47 525, WO 01/17 972).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (H-γ) benötigten Verbindungen der Formel (XII)

$$\begin{array}{c|c}
Y & & & & & & \\
Z & & & & & & \\
Z & & & & & & \\
X & & & & \\
X & & & & \\
X & & & & \\
X & &$$

in welcher

A, D, W, X, Y, Z und R⁸

die oben angegebene Bedeutung haben,

10 sind neu.

Man erhält die Acylcarbazate der Formel (XII) beispielsweise, wenn man Carbazate der Formel (XLIII)

in welcher

15 A, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurederivaten der Formel (XXV)

$$Z$$
 Z
 X
 COT
 $(XXXV)$

in welcher

T, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968).

- 112 -

Die Carbazate der Formel (XLIII) sind teilweise käufliche und teilweise bekannte Verbindungen oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren der organischen Chemie herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (P) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (I-1') bis (I-8'), in welchen A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und Z' für Chlor und Brom, bevorzugt für Brom steht, sind teilweise aus dem eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt (z.B. WO 96/35 664, WO 97/02 243) oder lassen sich gemäß den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die Verbindungen der Formel (XXIII)

H-Z (XXIII)

in welcher

5

10

20

- Z die oben angegebene Bedeutung hat,
- sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemeinen und im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (I), (J), (K), (L), (M), (N) und (O) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (XIII), Carbonsäureanhydride der Formel (XIV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureester der Formel (XV), Chlorameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI), Sulfonsäurechloride der Formel (XVII), Phosphörverbindungen der Formel (XVIII) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XIX) und (XX) und Isocyanate der Formel (XXI) und Carbamidsäurechloride der Formel (XXII) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (V), (VII), (XIII) bis (XXII), (XXIV), (XXVII), (XXIX), (XXXI-A), (XXXI-B), (XXXIII), (XXXVII), (XXXVIII), (XXXVIII), (XIII) und (XIII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

- 113 -

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

5

10

15

20

25

30

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa doppeläquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden. Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa
äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in
einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 115 -

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

15

25

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Carbonylverbindungen der Formel (V) oder deren Enolether der Formel (V-a) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

- 116 -

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether Diglykoldimethylether und Diphenylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

5

15

20

25

30

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (D) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diaza-10 bicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (D) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

ر کی

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (V) und (VI), in welchen A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Thioamide der Formel (VII) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

5

10

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (VII) und (VI), in welchen A, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (VIII), in welcher A, B, Q¹, Q W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkataly-

satoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (VIII) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (IX), in welcher A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von

Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (IX) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H-α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (X) oder Salze dieser Verbindungen mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H-α) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether und Diphenylethan, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (H- α) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N.N-Dimethyl-anilin. Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (H-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H-α) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

10

15

20

25

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H-α) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (VI) und (X), in welchen A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (H-ß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (X) oder Salze dieser Verbindung, in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Malonestern oder Malonsäureamiden der Formel (XI), in welcher U, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H-ß) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H-ß) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxy-

ethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

15

20

25

30

- 121 -

Verwendbar sind auch tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindugnsgemäßen Verfahrens (H-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 280°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 180°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H-ß) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H-ß) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (XI) und (X) im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 mol) zu verwenden.

Das Verfahren (H- γ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (XII), in welcher A, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H- γ) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Η-γ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkataly-

- 122 -

satoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

10

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H-γ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H-γ) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H-γ) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (XII) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (I-α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

7

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogen-kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre

Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

5

10

15

20

25

30

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I- α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (XIII) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (I-B) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (I-ß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I-B) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (XIV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

- 124 -

Das Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

5

10

15

20

25

30

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (J) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkaliund Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XIII) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach

üblichen Methoden. Im Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (XVI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

5

15

20

25

30

Beim Herstellungsverfahren (K) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XVI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (L) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-8-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XVII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

5

15

20

25

30

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (M) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-8-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-8-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVIII) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

5

15

20

14

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Das Verfahren (N) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XIX) oder Aminen der Formel (XX), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (N) vorzugsweise

10 Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol,

Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (N) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (O) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) jeweils mit (O-α) Verbindungen der Formel (XXI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (O-β) mit Verbindungen der Formel (XXII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (O-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XXI) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Ç

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (O-B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-8-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XXII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

- 128 -

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-8-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

10

15

20

25

30

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (P) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I-1') bis (I-8'), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben genannten Bedeutungen haben und Z' für Halogen besonders bevorzugt für Brom steht, mit HN-Heterocyclen der Formel (XXIII) in welcher Z die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Kupfersalzes und in Gegenwart einer Base einer Kupplungsreaktion unterwirft (J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7729-29; WO 02-85 838; Synlett 2002, 3, 423-30).

Als Lösungsmittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (P) beispielsweise gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder —diethylether; Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder

Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Mischungen solcher Lösungsmittel in Frage. Bevorzugt wird N,N-Dimethylformamid eingesetzt.

Als Basen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (P) Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, -alkoholate, -phosphate, -fluoride und/oder -hydroxide eingesetzt werden, wobei insbesondere Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Cäsiumchydrogencarbonat, Natriummethanolat, Kalium-tert.-butylat, Kaliumamylat, Cäsiumfluorid, Kaliumphosphat und Bariumhydroxid bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat und/oder Cäsiumhydrogencarbonat. Ganz besonders bevorzugt wird Kaliumcarbonat.

5

10

15

20

25

Die Basen können auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden.

Als Kupfersalze werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahen (P) Kupfer-I-salze eingesetzt wie z.B. CuJ.

Weiterhin kann das Verfahren (P) auch in Gegenwart von zusätzlichen Hilfsbasen wie Diaminen wie z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (P) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0 bis 250°C, bevorzugt bei 30 bis 200°C; ganz besonders bevorzugt bei 50 bis 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (P) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (P) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (I-1') bis (I-8') und (XXIII) im Allgemeinen in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einen größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden. Die Basen werden im Allgemeinen im Molverhältnis 1:1 bis 10:1 bevorzugt 2:1 bis 5:1 eingesetzt. Die Kupfersalze werden im Allgemeinen im Molverhältnis von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt 0,05:1 bis 0,5:1 eingesetzt.

- 130 -

Das Verfahren Q ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (XXXII-a), in welcher W, X, Y und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben und Z' für Halogen, besonders bevorzugt für Brom steht, mit HN-haltigen Heterocyclen der Formel (XXIII), in welcher Z die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Kupfersalzes einer Kupplungsreaktion unterwirft (J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7727-29; WO 02-85 838, Synlett 2002, 3, 427-30).

5

10

15

20

25

30

Als Lösungsmittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Q) gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Ehter, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder –diethylether; Amide wie beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Mischungen solcher Lösungsmittel in Frage. Bevorzugt wird N,N-Dimethylformamid eingesetzt.

Als Basen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (Q) Alkali- und/oder Erdalkalimetallcarbonate, -alkoholate, -phosphate, -fluoride und/oder —hydroxide eingesetzt werden, wobei insbesondere Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Cäsiumhydrogencarbonat, Natriummethanolat, Kalium-tert.-butylat, Kaliumamylat, Cäsiumfluorid, Kaliumphosphat und Bariumhydroxid bevorzugt sind. Besonders bevorzugt werden Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat und/oder Cäsiumhydrogencarbonat. Ganz besonders bevorzugt wird Kaliumcarbonat.

Die Basen können auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin)eingesetzt werden.

Als Kupfersalze werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Q) Kupfer-I-salze eingesetzt wie z.B. CuJ.

Weiterhin kann das Verfahren (Q) auch in Gegenwart von zusätzlichen Hilfsbasen wie Diaminen wie z.B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan durchgeführt werden.

- 131 -

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (Q) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0 bis 250°C, bevorzugt bei 30 bis 200°C; ganz besonders bevorzugt von 50 bis 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (Q) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Q) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (XXXII-a) und (XXIII) im Allgemeinen in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden. Die Basen werden im Allgemeinen im Molverhältnis 1:1 bis 10:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1 eingesetzt. Die Kupfersalze werden im Allgemeinen im Molverhältnis von 0.001 bis 1:1, bevorzugt 0.05:1 bis 0.5:1 eingesetzt.

15

5

10

20

D

5

10

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

20 Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratorio migratorio ides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica. Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

- 133 -

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

- 134 -

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

5

20 .

25

30

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungsund Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten,

Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

- 135 -

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

5

10

15

20

25

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus

anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstängeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

5

10

15

20

25

30

cellulose.

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin;

5

10

.15

20

25

30

35

Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoximmethyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Oxyfenthiin; Oxycarboxin; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Quinconazole; Ouinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofosmethyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Trifloxystrobin; Tricyclazole; Tridemorph; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl- 2-[(methylsulfonyl)amino]butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)pyridine; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; Actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; methyl 1-(2,3dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; monopotassium carbonate; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

5

25

30

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

Ü

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimefluthrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

15 Gamma-Cyhalothrin, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

20 Japonilure,

25

10

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Ĉ.

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

5

15

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Potassium oleate, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Trichoderma atroviride, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

20 WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 141 -

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

5

15

20

25

30

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen,

erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

5

10

15

20

25

30

35

- 142 -

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien 5

10

15

20

25

30

- 143 -

Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), İMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp.,

Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma

spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

5

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.. Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feedthrough-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate,

durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

15 Käfer wie

20

25

5

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel. Ganz besonders

15

bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln. Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.
- Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.
- Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C,

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

- 147 -

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

10

15

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche

10

15

20

25

30

und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

- 149 -

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,

5

10

15

20

25

30

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdän-

15

20

30

disulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und

Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthio-carbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

10

15

20

25

30

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

15

20

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus. Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia. Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex. irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

10

15

25

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atripiex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

€

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

- 154 -

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

5

10

15

20

25

30

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- 155 -

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

5

10

20

25

30

٧

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol 15 sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline

10

20

25

30

und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

15 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloridazon, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin,

10

15

20

25

30

Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfurone, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 158 -

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

5

10

15

20

25

30

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) Salzen 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (b') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha,

vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren.

- Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Ablaufen der Pflanzen angewendet werden.
- Als Beispiele der Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden.
- Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.
 - Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.
- Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.
 - Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:
 - Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
- 25 Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
 - Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
 - Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
 - Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder

Pseudoperonospora cubensis;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;

5 Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

10 Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

15 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

20 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

15

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

5 Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von
Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokolation mit
unerwünschten Mikroorgansimen weitgehende Resistenz gegen diese Mirkroorganismen
entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

20 Alternaria, wie Alternaria tenuis,

5

10

15

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

25 Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 163 -

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

10

15

20

25

30

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fett- 164 -

säureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

20 Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

5

10

25

30

Aldimorph; Acibenzolar-S-methyl; 8-Hydroxyquinoline sulfate; 2-Phenylphenol; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Bitertanol; Blasticidin-S; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Dimethomorph; Dimethirimol; Difenoconazole; Diflumetorim; Diethofencarb;

14

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

5

10

15

20

25

30

- 165 -

Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenami Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide: Tricyclamide: Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine: Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-Zoxamide; methyl- 2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazole-2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxam carboxamide; ide; 3,4,5-trichloro-2,6-pyridinedicarbonitrile; Actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1Himidazole-5-carboxylate; monopotassium carbonate; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

10

15

20

25

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron,

10

15

25

Dimeflurhrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-cyhalothrin, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

20 Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

15

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphosmethyl, Pirimiphos-ethyl, Potassium oleate, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Trichoderma atroviride, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

20 WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sproßpilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes,

Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfaßbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

15

20

25

30

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel I-1-a-1

Zu 1,95 g (0,042 Mol) Kalium-tert.-butylat in 6 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) gibt man bei 40 bis 50°C 3,15 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 in 7 ml wasserfreiem DMF und rührt 1 Stunde bei 60°C.

Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser eingerührt und bei 0 bis 10°C mit konzentrierter Salzsäure auf pH 4 angesäuert. Der Niederschlag wird mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol, 20:1).

٤.

10 Ausbeute: 190 mg (6 % der Theorie). Fp.: 265°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-a)

	(I-1-a)	
₹ ₹	Z Z	× 0

Isomer	S3	•		£1	g	83
Fp.°C	277	286	308	. 291	284	318
В	сн3-(сн2)2-	-5/2	СН3	СН3-(СН2)2-	CH3-(CH2)2-	СН3-(СН2)2-
А	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(CH2)5-	СН3	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-
D	H	н	Н	H.	· ш	н
Z	4-N CI	C C	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	4-N N-4-N OCH ₃	4-N 4-N 0CH ₃	4-N V
Y	н	Щ	н	Н	Н	Н
×	GH3	CH3	CH3	CH3	С2Н5	C ₂ H ₅
W	CH3	H	CH3	GH3	CH3	СН3
BspNr.	I-1-a-2	I-1-a-3	I-1-a-4	J-1-a-5	I-1-a-6	I-1-a-7

...

Tabelle I-1-a (Fortsetzung)

	·		 1				
Isomer	83	ŧ	83	•	В	•	ı
Fp.°C	278	305	167	294	272	269	306
В	СН3-(СН2)2-	СН3	СН3-(СН2)2-	СНЗ	СН3-(СН2)2-	-(CH ₂) ₂ -	СН3
A	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	CH ₃	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	CH ₃	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(CH2)2-O-(CH2)2-	СНЗ
D	Н	Н	н	н	н	Н	н
Z	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N 1 4 C	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	4 - N - N - CI	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N N 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4-N N-CI
⊁ .	Н	ರ	Ħ	Ħ	Ħ	н	н
×	C ₂ H ₅	CH3	С2Н5	Ö	ט	С2Н5	СДН5
W	C ₂ H ₅	CH3	дН	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH3	СН3
BspNr.	I-1-a-8	I-1-a-9	I-1-a-10	I-1-a-11	I-1-a-12	I-1-a-13	I-1-a-14

* 1H-NMR (400 MHz, d $_6$ -DMSO): Verschiebung δ in ppm.

Beispiel I-1-b-1

$$H_3CO$$
 CH_3
 $N-N$
 CH_3
 CH_3
 $N-N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 $N-N$
 CH_3
 CH

Es werden unter Argon 0,6 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-1 in 30 ml wasserfreiem Essigsäureethylester und 0,15 g Triethylamin (1,5 mmol) = 0,21 ml vorgelegt. Man katalysiert mit 10 mg Steglich-Base und versetzt unter Rückfluss mit 0,16 g (0,0015 Mol) Isobuttersäurechlorid in 2 ml wasserfreiem Dichlormethan. Es erfolgt Reaktionsverfolgung durch Dünnschicht-chromatographie. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 3:1 als Laufmittel chromatographiert.

Ausbeute: 0,25 g (34 % der Theorie), Fp. 217°C.

In Analogie zu Beispiel (I-1-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-b)

	(J-1-b)	
Х Х		Z M O N O

					
Isomer	83	23	8	8	
Гр.°С	247	237	221	*3.21 (m, 1H, C <u>H</u> OCH3), 1.05 (d, 6H, CH(CH3)2)	140-141
R¹	i-C ₃ H ₇	Н3С-О-СН2-	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
В	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН ₂₎₂ -СНОСН3-(СН2)2-	CH ₃
A	-(СН2)2-СН0	-(СН2)2-СН0	-(СН2)2-СНО	-(СН2)2-СНО	CH3
Q	Ħ	Н	Н	н	Н
Z	N_N_N_C	A N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	4-N-N-CI
X	Ħ	Ħ	н	н	н
×	CH3	CH3	C ₂ H ₅	С2Н5	сн3 с2н5
A	СН3	СН3	СН3 С2Н5	H	l .
Bsp Nr.	I-1-b-2	I-1-b-3	I-1-6-4	I-1-6-5	I-1-b-6

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Verschiebung δ in ppm.

10

Beispiel I-1-c-1

Zu 0,48 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-1 in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man 0,14 ml (1 mmol) Triethylamin bei 10 bis 20°C und 0,1 ml (1 mmol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan.

Man rührt bei Raumtemperatur unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, 2 mal mit 5 ml 0,5 N NaOH-Lösung gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Anschließend erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Essigsäureethylester 3:1).

Ausbeute: 0,3 g (65 % der Theorie), Fp. 240°C.

	Fp.°C Isome	651	209-212 B	
	\mathbb{R}^2	C ₂ H ₅	C,H,	
	M	0	0	
(J-1-c)	8	CH3	Ж3-(СН2)2-	
× ′ ′	A	CH3	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	
×	Q	. #	Ж	
R R R R R R R R R R R R R R R R R R R	Z	4-N N C	-4-N-M-4	Z,
	X	Ħ	Ħ	
	×	CH3	CH ₃	
	A	CH ₃	CH3	
	3sp	-1-c-2	-1-0-3	

Isomer		В	13	e q		
Fp.°C	159	209-212	192-197	*1.13 (t, 3H, CH ₂ -CH ₃) 2.28 (s, 6H, Ar-CH ₃) 7.62, 7.88 (2s, 2H, Pyr-H)		
\mathbb{R}^2	СH	C,H,	СД	·C.H.		
M	0	0	0	0.		
a	CH3	СН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-		
A	CH ₃	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-		
Q	H	. Н	H	н		
. Z	N N N O	4-N N-4	4-N N C	N 1 4 1 C		
X	Щ	H	Н	Щ		
×	CH3	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃		
M	СН3	CH3	Ħ	· #B		
Bsp	[-1-c-2	[-1-c-3	F1-0-4	F1-c-5		

	. 8 3	æ	•	B3	83	•	
	220	197	178	196	190	149-151	•
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ .	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C2H5	С2Н5	C ₂ H ₅
	0	Ó	0	0		0	0
	сн ₃ -(сн ₂) ₂ -	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	СН3-(СН2)2-	сн3-(СН2)2-	CH ₃	CH3
•	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	CH3	, -(СН ₂) ₂ -СНОСН ₃ -(СН ₂) ₂ -	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	CH ₃	
	H	Н	Н	н	Ħ	н	Щ
	4-N 4-N 0CH ₃	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	4-N N C	4-N N C	N 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	4-N N CI
_	н.	н	н	н	H	Ħ	Н
setzung)	С2Н5	СДН5	ธ	ប	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
.1-c (Fort	CH3	СНЗ	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	CH3	Œ
Tabelle I-1-c (Fortsetzung)	I-1-c-6	I-1-c-7	F-1-c-8	I-1-c-9	J-1-0-10	I-1-0-11	J-1-c-12

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): Verschiebung δ in ppm.

Beispiel II-16

5

Zu 1 ml Schwefelsäure gibt man 1,29 g der Verbindung gemäß Beispiel XXX-1 in 10 ml Dichlormethan. Es wird 2 h bei 35°C gerührt. Man gibt 6 ml Methanol zu. Es wird 6 h bei 60°C gerührt. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Essigsäureethylester \rightarrow n-Heptan: $1/4 \rightarrow 1/1$).

Ausbeute: 1 g (69 % der Theorie), Fp. 136-137°C.

Beispiel II-1

10

Zu 3,04 g 1-Amino-4-methoxy-cyclohexan-carbonsäuremethylester x HCl in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gibt man 4 ml Triethylamin und rührt 5 min. Dann gibt man 2,51 g 2 Methyl-5-[1-(4-chlor)-pyrazolyl]-phenylessigsäure zu und rührt 15 min bei Raumtemperatur. Anschließend werden 2,2 ml Triethylamin zugegeben und sofort 0,56 ml Phosphoroxychlorid so zugetropft, dass die Lösung mäßig siedet. Man rührt 30 min unter Rückfluss.

Die Reaktionslösung gießt man in 200 ml Eiswasser, stellt mit 3,5 ml Triethylamin alkalisch, extrahiert mit Dichlormethan und trocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Essigsäureethylester 3:1).

Ausbeute: 3,15 g (75 % der Theorie). Fp.: 153°C.

In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (II)

I				
	Isomer	£1		ı
	Fp.°C	176	146	194
(E)	В	СН3-(СН2)2-	2)5-	CH3
Ž_7	А	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	-(CH2)5-	CH3
×	Q	Щ	. Н	H ·
B A D CO ₂ CH ₃ W	Z	4-N N-V	2 C	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
	X	Н	H	H
	×	CH3	CH3	СН3
	W	CH3	н	СНЗ
	spNr.	-52	-33	4

_
, pò
呂
2
뇄
Š
Ħ
٥,
E
ㅁ
<u></u>
G
٩
Č

BspNr.	W	×	Y.	Z	D	Α .	В	R8	Fp.°C	Isomer
11-5	CH ₃	CH3	Ħ	4-N 4-N 0CH ₃	Н	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3-(СН2)2-	СН3	314	В
9-П	CH3	C ₂ H ₅	н.	4-N 4-N 9-N 9-N 9-N	H.	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-	CH3	128	æ
П-7	с н з	C ₂ H ₅	H	4 N S	н	-(CH2)2-CHOCH3-(CH2)2-	СН3-(СН2)2-	CH3	101	63
П-8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	н	N 1 4 O	· H	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-	CH3	135	ca .
П-10	H	C ₂ H ₅	н	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-	CH3	134	æ
II-11	C2H5	ヷ	H	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	н	CH3	CH ₃	CH3	179	•
П-12	C ₂ H ₅	ರ	H	4 N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	н	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	СН3-(СН2)2-	CH ₃	163	83

Tabelle II (Fortsetzung)

BspNr.	W	×	Y	Z	D	A	В	R8	Fp.°C	Isomer
П-13	СН3	СН3 С2Н5 Н	Ħ	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	H	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -	-(СН2)2-	СН3	172	
П-14	СН3	.сн3 с2н5 н	Ħ	4-N IO	H	CH ₃	СН3	СН3	171	•
п-15	н	ರ	н	S-N-C	H	-(СН2)2-СНО	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	СН3	91	E3
П-9	. CH3	сн3 сун5	н	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Н		СН3	CH3	136-137	•

Beispiel XXX-1

0,38 g 2-Amino-2-cyclopropyl-propionitril und 0,48 ml Triethylamin werden in 20 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei 0°C wird 0,97 g 4-(4-Chlor-pyrazolyl)-2-ethyl-6-methylphenyl-essigsäurechlorid in 20 ml Tetrahydrofuran über 1 h zugetropft. Bei Raumtemperatur wird 6 h nachgerührt. Die Reaktionslösung wird über eine Fritte abgesaugt, gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Essigsäureethylester \rightarrow n-Heptan = $1/4 \rightarrow 1/1$).

Ausbeute: 910 mg (62 % d Theorie) Fp. 65-70°C

10 Beispiel I-2-a-1

5

1 g KOtBu werden in 10 ml DMF vorgelegt und auf 0°C abgekühlt, 2,1 g der Verbindung gemäß

Reisniel III-1 werden in DMF geläst und bei 0 10°C gugetronft Man rührt 2 h bei

In Analogie zu Beispiel (I-2-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

BspNr.	M	×	X	2	A	В	Fp.°C
I-2-a-2	H	Ü	Н	[] Z	-(CH ₂) ₂ -CHO	-(CH2)2-CHOCH3-(CH2)2-	*3,3-3,5 (2 m,
				5-N 10-N			1Н, СНОСН3)
				5			3.3 (s, 3H, OCH ₃)
							7.73, 7.88 (2s,
		•					2H, Ar-H)
		0					7.90, 8.76 (2 s,
			-				2H, Pyr-H)
I-2-a-3	C2H5	CI	H	[] Z	СН3	CH ₃	*7.72, 7.82 (2 s,
				N-4			2H, Ar-H)
	•	•		5			7.90, 8.87 (2 s,
•							2H, Pyr-H)

	Fp.°C	*7.58, 7.67 (2 s,	2H, Ar-H)	7.68, 8.23 (2 s,	2H, Pyr-H)	trans-Isomer 1)	*3.27 (s, 3H,	0- <u>CH</u> 3)	7.71, 7.82 (2 s,	2H, Ar-H)	7.90, 8.86 (2 s,	2H, Pyr-H)	cis-Isomer 1)	*3.29 (s, 3H,	0- <u>CH</u> 3)	7.72, 7.82 (2 s,	2H, Ar-H)	7.90, 8.87 (2 s,	2H, Pyr-H)
	А В	-(CH ₂)4				-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -							-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -						
٠	Z	// Z	N-4	5		[] Z	N-4	5				,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Z/Z	N-4	5			-	
	Y	H				H							H						
	X	Ü				Ü							ם						
Tabelle I-2-a (Fortsetzung)	W	C2H5)		ē	CyHs		-					CyHs	1					
Tabelle I.	BspNr.	I-2-a-4				I-2-a-5							I-2-a-6						

-																	
	Fp.°C	*7.48, 7.54 (2 s,	2H, Ar-H)	7.84, 7.95 (2 s,	2H, Pyr-H)	*7.53, 7.55 (2 s,	2H, Ar-H)	7.84, 7.95 (2 s,	2H, Pyr-H)	*7.53, 7.55 (2 s,	2H, Ar-H)	7.83, 7.95 (2 s,	2H, Pyr-H)	*7.53, 7.55 (2 s,	2H, Ar-H)	7.84, 7.95 (2 s,	2H, Pyr-H)
	В	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -				-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -				-(CH ₂)5-				CH3			
	∀)-C(Z)3-(,			-(CH ₂) ₂ -CHC				-(CE			•	CH ₃			
	Z		N-4	5		[] Z	N-4	5		[] Z	N-4	5		[] Z	N-4	5	
	Ā	Н				Н				Н				Н			
	×	C ₂ H ₅ .				C ₂ H ₅				C ₂ H ₅				C ₂ H ₅			
Tabelle 1-2-a (Fortsetzung)	M	CH3				CH3				CH3				CH ₃			
Tapelle	BspNr.	I-2-a-7				I-2-a-8				I-2-a-9				I-2-a-10			-

*1H-NMR (400 MHz, 4₆-DMSO): 8 in ppm 1) Trennung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel

Beispiel I-2-b-1

0,12 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 werden in 10 ml Dichlormethan und 0,05 ml Triethylamin vorgelegt und unter Eiskühlung mit 0,04 g Isobuttersäurechlorid versetzt. Man rührt 8 h bei Raumtemperatur. Dann wäscht man mit 10 % Citronensäure und trennt die Phasen. Es erfolgt Trocknung der organischen Phase und Abdestillation des Lösungsmittels.

Ausbeute: 0,04 g (28 % der Theorie) Fp. 150-152°C

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.1 (d, 6H), 1.5 (s, 6H), 2.8 (m, 1H), 7.5 – 8.2 (m, 5H) ppm.

In Analogie zu Beispiel (I-2-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-b)

·	Fp.°C	*7.64, 7.70 (2s, 2H, Ar-H) 7.71, 8.27 (2 s, 2H, Pyr-H) *7.63, 7.70 (2 s,	2H, Ar-H) 7.71, 8.27 (2 s, 2H, Pyr-H)
	\mathbb{R}^1	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
	В	СН3	2)4-
	A	СН3	-(CH2)4-
Y Z (I-2-b)	. 2	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
X	. X	н	н
	. ×	ט	5
	M	С2H5	C2H5
	Bsp Nr.	I-2-b-2 C ₂ H ₅	I-2-b-3

Bsp Nr.	W	×	Y	. 2	Ą	8	R1	Fp.°C
I-2-b-4	C2H5	ū	н	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	-(СН2)2-СН	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	i-C ₃ H ₇	*3.31 (s, 3H, O-CH3) 7.63, 7.70 (2 s, 2H, Ar-H) 7.71, 8.27 (2 s, 2H, Pyr-H)
I-2-b-5	C2H5	ರ	H	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	-(CH2)2-CH	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	i-C ₃ H ₇	*3.34 (s, 3H, 0-CH3) 7.63, 7.70 (2 s, 2H, Ar-H) 7.21, 8.27 (2 s, 2H, Pyr-H)
I-2-b-6	СН3	СД	Ħ	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	77.48, 7.49 (2.8, 2H, Ar-H) 7.67, 8.23 (2.8, 2H, Pyr-H)

Tabelle I-2-b (Fortsetzung)

Fabelle I-2	Tabelle I-2-b (Fortsetzung)			L	A B	\mathbb{R}^1	Fp.°C
BspNr.	W	×	X	7			*7.48 7.50 (2.s.
				Z,		μ.Ω.:	2H, Ar-H)
I-2-p-7	CH ₃	C ₂ H ₅		4-INCI	-(CH2)2-O-(CH2)2-	1-0344/	7.67, 8.23 (2 s,
							2H, Pyr-H)
							*7.47, 7.48 (2 s,
				Z_			2H, Ar-H)
I-2-p-8	CH3	C ₂ H ₅	H	4-N N-4-N	-(CH2)5-	1-53.17	7.67, 8.22 (2 s,
)	-		2H, Pyr-H)
							trans-Isomer 1)
			•				*3.30 (s, 3H,
				Z			0- <u>CH</u> 3)
1-7-1-9	. CH3	CoHs	Щ	N-4	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	.7.48, 7.50 (2 s,
7	<u>}</u>	4					2H, Ar-H)
							7.67, 8.23 (2 s,
							2H, Pyr-H)
							cis-Isomer 1)
				Ź			*7.48, 7.49 (2 s,
L2.h-10	CH	CAHe	н	// N-4 //	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	-C ₃ H ₇	2H, Ar-H)
	<u></u>	9		0			7.67, 8.22 (2 s,
							2H, Pyr-H)
			- (1		1 Wetherlandhord ole I sufmittel	rid ole I onfir	ittel

*1H-NMR (400 MHz, 46-DMSO): 8 in ppm 1) Tremung durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel

Beispiel III-1

0,9 g Hydroxyisobuttersäureethylester und 2 g 2-Chlor-5-N-(4-chlorpyrazolyl)-phenylessigsäurechlorid werden in 20 ml Toluol 8 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g (83 % d. Theorie)

 1 H-NMR (400 MHz, d_{6} DMSO): $\delta = 1.15$ (t, 3H, CH₂-<u>CH</u>₃), 1.50 (s, 6H, C(CH₃)₂, 4.05 (q, 2H, O-CH₂-<u>CH</u>₃), 7.3 – 8.8 (m, 5H) ppm.

In Analogie zu Beispiel (III-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (III)

				-				
Bsp Nr.	M	×	¥	Z	¥	æ	\mathbb{R}^8	Fp.°C
				2				*7.18, 7.25 (2s,
			}	// Z		Out (CU2.)	H,	2H, Ar-H)
田-5	H.	ರ	Ħ	2-IN -CI	-(сн2)2-сн	-(Ch2)2-ChUCh3-(Ch2)2-	2717	7.88, 8.75 (2 s,
								2H, Pyr-H)
								*7.57, 7.67 (2 s,
				// Z	120	Ę	<u> </u>	2H, Ar-H)
—— 言	C ₂ H ₅	ರ	E	4-N D-G	EF.	CH3	~2m5	7.69, 8.23 (2 s,
	•							2H, Pyr-H)
								*7.58, 7.67 (2 s,
				// z			þ	2H, Ar-H)
日4	c_2 H $_5$	ರ	H	4-N	<u>ਹ</u> ੍ਹੋ 	-(СН2)4-	~2m5	7.69, 8.24 (2 s,
								2H, Pyr-H)

Tabelle	Tabelle III (Fortsetzung)							
Bsp	W	×	Y	Z	A		R8	Fp.°C
Nr.								*7.58. 7.67 (2 s.
				Z,		1	;	2H, Ar-H)
皿-5	C ₂ H ₅	<u></u>	H	4-N	-(СН2)2-СНОСН3-(СН2)2-	CH2)2-	C2H5 	7.69, 8.24 (2 s,
								2H, Pyr-H)
								*7.44, 7.45 (2 s,
				// Z			‡ (2H, Ar-H)
9-Ш	CH ₃	C,H,	Ħ	4-N	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -	2)2-	C2π5. 	7.66, 8.19 (2 s,
				•				2H, Pyr-H)
								*7.43, 7.44 (2 s,
				// Z	habe (habe	(kit)	þ	2H, Ar-H)
п-7	CH ₃	$C_{ m H_2}$	Н	4-N 	-(СН2)2-СНОСЦ3-(СН2)2-	(СН2)2-	S _T S	7.65, 8.19 (2 s,
				•				2H, Pyr-H)
								*7.43, 7.45 (2 s,
				// Z	χ,		5	2H, Ar-H)
H-8	CH ₃	C,H,	н	4-N	-(CH ₂)5-		 -2m5 	7.65, 8.19 (2 s,
								2H, Pyr-H)
								*7.42, 7.43 (2 s,
				// z	-	ŧ	F	2H, Ar-H)
6-田	CH3	C,H,	н	4-N	CH ₃	CH3	C2FL5	7.65, 8.19 (2 s,
					•			2H, Pyr-H)

Beispiel XXV-1

Zu 4 g 2-Chlor-5-N-(4-chlor-pyrazolyl)-phenylessigsäure in 100 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur 2,3 g Oxalsäuredichlorid. Es wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand entgast.

Ausbeute: 4,25 g (99 % d. Theorie), GC/MS: M+ 285 m/e.

Beispiel I-6-a-1

1,73 g (15,4 mmol) Kalium-tert.-buytlat werden in 20 ml DMF vorgelegt und mit 3,0 g (7,7 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel VIII-1 in 10 ml DMF versetzt. Man rührt 3 Stunden bei 50°C. Die
Reaktionslösung wird abgekühlt, auf 600 ml kalte 1 N HCl gegeben, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (87 % der Theorie). Fp.: > 250°C

In Analogie zu Beispiel (I-6-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-6-a)

	9-I)
₹	

BspNr.	₩ .	×	Y	Z	∢ .	В	Q ¹	%	Fp.C	
[-6-a-2	CH ₃ CH ₃	CH3	н	4 N N O	-(CH ₂)5-	.)5-	Н		223-230	

Beispiel I-6-c-1

300 mg der Verbindung gemäß Beispiel I-6-a-1 werden in 5 ml wasserfreiem Aceton vorgelegt, mit 0,174 g Kaliumcarbonat versetzt. Dann werden 0,119 g Chlorameisensäureethylester zugegeben. Man rührt 3 Stunden bei 50°C.

Die Reaktionslösung wird eingeengt, in $10\,\text{ml}$ CH₂Cl₂ aufgenommen und mit $10\,\text{ml}$ H₂O gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbêute: 0,36 g (96 % der Theorie). Fp.: 132°C.

In Analogie zu Beispiel (I-6-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-6-c) 0=

	Fp.°C	Wachs *1.19, (d, 6H, CH(CH ₃) ₂), 4.77 (m, 1H, O- <u>CH</u>)	Wachs *2.09, (s, 3H, Ar- <u>CH3)</u> 8.75 (s, 1H, Pyr-H)	Wachs *2.05, (s, 3H, Ar-CH ₃) 5.10 (s, 2H, O-CH ₂) 7.29-7.37 (m, 6H, Ar-H)
	\mathbb{R}^2	i-C ₃ H ₇	i-C₄H9	C ₆ H ₅ -CH ₂
	M	0	Ω	
(J-9-I)	05	H	н	H
	. 10	Щ	н	н
× × ×	В	-{CH2)5-	-(CH ₂)5-	-{СН2)}-
R ² -M	Z	2-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	2 N N N N	Z Z Z
	¥	н	Щ	н
	×	CH ₃	CH ³	CH ₃
	A	н	H	H
	Bsp Nr.	I-6-c-2 H	I-6-c-3	I-6-c-4 H

* ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ in ppm

Beispiel VIII-1

5

- 200 -

Zu 8,6 g (22,9 mmol) Rohprodukt gemäß Beispiel XXXV-1 in 100 ml wasserfreiem Aceton, gibt man 3,2 g (22,9 mmol) Kaliumcarbonat und 8,1 g (57,3 mmol) = 3,6 ml Methyliodid. Es wird 16 Stunden unter Rückfluss gerührt.

Die Reaktionslösung wird abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Petrolether, $2:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 8:1 \rightarrow Dichlormethan)$.

Ausbeute: 3 g (34 % der Theorie).

10 1H-NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 1.30-1.78$ (m,10H, Cyclohexyl-H), 2.10 (s, 3H, CH₃-Aryl), 3.51 (s, 3H, CO₂Me), 7.28 (d, 1H, Aryl-H), 7.54-7.60 (m, 2H, Aryl-H), 7.82, 8.72 (2s, je 1H, 2 Pyrazolyl-H) ppm

In Analogie zu Beispiel (VIII-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (VIII)

Ren -Nr	W	×	>	Z	A	8	0,	05	Fp.°C	
· rvi-•dear	:	:		l			,	•		
∨ш-2	CH ₃	CH ₃	H	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	-(CH2)5-	ეგ-	н	. Н		
•	•									

Beispiel XXXV-1

Zu einer Lösung von 9,44 ml LDA-Lösung (2 molar) in 30 ml wasserfreiem THF, wird eine Lösung von 5,0 g (18,9 mmol) 2-Methyl-5-[1-(4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-essigsäure-methylester in 10 ml THF bei -15°C zugetropft und 60 min bei 0°C gerührt.

Dann wird bei -15°C eine Lösung von 4,13 g (18,9 mmol) 3,3-Pentamethylen-bernsteinsäuremethylester-chlorid in 10 ml wasserfreiem THF und gleichzeitig 14,2 ml LDA-Lösung (2,0 molar; 1,5 eq) zugetropft. Der Ansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 150 ml eiskalte 10 %ige Ammoniumchlorid-Lösung gegeben.

10 Das Zwischenprodukt wird mit MTB-Ether extrahiert, die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird 3 Stunden mit 10 g KOH und 100 ml Wasser unter Rückfluss gekocht.

Die Reaktionslösung wird abgekühlt, mit konzentrierter HCl angesäuert und mit 200 ml CH₂Cl₂ extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 8,6 g (66,8 % der Theorie).

In Analogie zu Beispiel (XXXV-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXXV)

Fp.°C	*
67	н
Q^1	Н
A	2)5-
A	-(CH ₂)5-
Z	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Y	H
×	CH ₃
M	CH ₃
BspNr.	XXXV-2

* wurde als Rohprodukt direkt zu Verbindung der Formel (VIII-2) umgesetzt.

Beispiel I-7-a-1

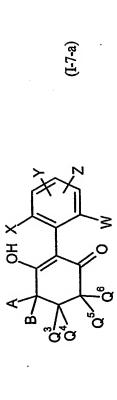
Zu 0,49 g (4,4 mmol, 2,0 eq) Kalium-tert.-butylat in 5 ml DMF gibt man 0,80 g (2,2 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel IX-1 in 2 ml DMF.

Man rührt 3 Stunden bei 50°C. Man gibt 20 ml Eiswasser zu und füllt mit kalter 1 N HCl-Lösung auf 250 ml auf und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt.

Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (Petrolether:Essigsäureethylester 2:1).

10 Ausbeute: 0,15 g (21 % der Theorie). Fp.: 172°C

In Analogie zu Beispiel (I-7-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-7-a)



Don Ma	W	À	>	7.	A	В	03	40	çò	90	Fp.°C
DSPIVI.	-	4	4	1		1	,	,	,		
I-7-a-2	Ē	CH3	H	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Н	· н	р) —	-(CH ₂)4-	H	H	241
							,				

Beispiel IX-1

Zù 4,0 g Rohprodukt gemäß Beispiel XXXIX-1 in 50 ml wasserfreiem Aceton gibt man 1,58 g Kaliumcarbonat und 4,07 g (2,5 eq) = 1,79 ml Methyliodid. Es wird 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wird abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Es erfolgt säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Gradienten (Methylenchlorid:Essigsäureethylester 50:1 → 5:1).

Ausbeute: 0,8 g (15 % der Theorie).

10 1H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): $\delta = 1.03$ (s, 6H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃-Aryl), 3.57 (s, 3H, CO₂Me) 7.30 (d, 1H, Aryl-H), 7.57-7.61 (m, 2H, Aryl-H), 7.83, 8.72 (2s, je 1H, 2 Pyrazolyl-H) ppm

In Analogie zu Beispiel (IX-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (IX)

Fp.°C	*
\mathbb{R}^8	CH ₃
Q ⁶ R ⁸	Н
6	Н
4 0 .	-(CH ₂)4-
6	(C)
В	H
A	Н
Z	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Y	#
×	CH3
M	н
BspNr.	IX-2

*1H-NMR (δ_6 -400 MHz DMSO): δ = 1.05-1.50 (m, 8H, Cyclopentyl-H), 2.13 (s, 3H, CH₃-Aryl),

3.52 (s, 3H, CO₂Me), 7.28 (d, 1H, Aryl-H), 7.82, 8.70 (2s, je 1H, 2 Pyrazolyl-H) ppm

Beispiel XXXIX-1

Zu einer Lösung von 5,7 ml LDA-Lösung (2 molar; 1,0 eq) in 20 ml wasserfreiem THF wird eine Lösung von 3,0 g (11,3 mmol; 1 eq) 2-Methyl-5-[1-(4-chlorpyrazolyl)-phenyl]-essigsäuremethylester in 5 ml wasserfreiem THF bei -15°C zugetropft und 60 min bei 0°C gerührt.

Dann wird bei -15°C eine Lösung von 1,61 g (11,3 mmol; 1,0 eq) 3,3-Dimethylglutarsäureanhydrid in 10 ml wasserfreiem THF und gleichzeitig 8,52 ml LDA-Lösung (2,0 molar; 1,5 eq) zugetropft. Der Ansatz wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 150 ml eiskalte 10 %ige Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Es wird mit konzentrierter HCl angesäuert.

10 Das Zwischenprodukt wird mit MTBE extrahiert und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird 4 Stunden mit 7 g KOH und 70 ml Wasser unter Rückfluss gekocht.

Die Reaktionslösung wird abgekühlt, mit konzentrierter HCl angesäuert und mit 200 ml MTBE extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 4 g.

5

In Analogie zu Beispiel (XXXIX-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXXIX)

№ °С	#
Ó	н
ۍ	Н
Q ⁴	-(СН ₂)4-
ტ ₃) ,
В	Н
¥	Н .
Z	2-N_C
¥	щ
×	CH3
M	н
BspNr.	XXXIX-2

* Die Verbindung wurde als Rohprodukt zur Herstellung von Bsp.-Nr. IX-2 eingesetzt

Ċ

Beispiel I-8-a-1

0,85 g Kalium-tert.-butylat werden in 36 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt, 1,6 g der Verbindung gemäß Beispiel (XII-1) in N,N-Dimethylacetamid werden langsam bei 60°C zugetropft und 1 Stunde nachgerührt. Nach Abkühlen wird die Lösung in eisgekühlte Salzsäure eingetropft und der Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute: 1,1 g (81 % d. Theorie). Fp. 258°C

In Analogie zu Beispiel (I-8-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-8-a)

E Z-Z	:

(I-8-a)

Fp.°C	>300
Q	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ -
A	-(CH2)2-
Z	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Y	Ħ
X M	сн3 с2н5
A	CH ₃
BspNr.	I-8-a-2

Beispiel I-8-b-7

0,2 g der Verbindung gemäß Beispiel I-8-a-1 wird in 30 ml Dichlormethan vorgelegt mit 0,067 g Triethylamin versetzt und anschließend 0,054 g 2-Methylpropionylchlorid zugegeben und 3 h nachgerührt.

Man verdünnt mit Wasser und extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zum Rückstand gibt man n-Heptan und wenig Dichlormethan. Das Produkt kristallisiert aus und wird abgesaugt.

Ausbeute: 0,19 g (81 % der Theorie), Fp: 161,4°C

In Analogie zu Beispiel (I-8-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-8-b)

		(I-8-b)	
•	R. O	N-V	N O N

Bsp Nr.	A	×	¥	Z	A D	\mathbb{R}^1	Fp.°C
I-8-b-2	СН3	СуН5	Ħ	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	-(CH2)2-O-(CH2)2- i-C3H7	і-СзН7	138,4
I-8-b-3	СНЗ	С2Н5	Ħ	N 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂ CH ₂ -0CH ₃		252,6
I-8-b-4	CH ₃	C ₂ H ₅	н	4-N V	-(CH ₂) ₂ -0-(CH ₂) ₂	t-C ₄ H9	119,1
I-8-b-5	CH3	^C 2H5	н	4-N N CI	-(CH ₂) ₄ -	CH ₂ -OCH ₃	259
I-8-b-6 CH ₃		C ₂ H ₅	н	4-N N-V	-(CH ₂)4-	t-Bu	204,8

Beispiel I-8-c-1

0,25 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-8-a-1) werden in 36 ml Dichlormethan vorgelegt, mit 0,12 ml Triethylamin versetzt, bei Raumtemperatur 0,06 ml Chlorameisensäureethylester in Dichlormethan gelöst zugetropft und 1 h nachgerührt. Es wird anschließend mit Wasser verdünnt und extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Zum Rückstand gibt man n-Heptan und wenig Dichlormethan. Das Produkt kristallisiert aus und wird abgesaugt.

Ausbeute: 0.2 g (71 % d. Theorie). Fp. 172°C

In Analogie zu Beispiel (I-8-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-8-c-1)

	(2-8-I)
~, , , , ,	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N

Bsp W	8	× .	Y	Z	A	D	M	M R^2	Fp.°C
I-8-c-2	CH3.	I-8-c-2 CH3 C ₂ H5 H		4-N N-A	-(СН ₂)2-0-(СН ₂)2-	СН2)2-		C ₂ H ₅ 230	230

10

Beispiel (XII-1)

4-([4-Chlor-pyrazolyl)-2-ethyl-6-methyl-phenylessigsäure werden in 35 ml Dichlormethan vorgelegt und 1,28 g Oxalsäuredichlorid zugegeben. Man rührt unter Rückfluss und gibt 1 ml Dimethylformamid zu, wenn die Gasentwicklung abnimmt. Man rührt weiter unter Rückfluss und kühlt anschließend unter Schutzgasatmosphäre ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und zu einer Lösung aus 1,2 g 1-Ethoxycarbonylhexahydropyridazin in 35 ml Dichlormethan und 1,6 ml Triethylamin getropft. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur und extrahiert anschließend mit Wasser und Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Ausbeute: 2 g (63 % d. Theorie).

¹H-NMR-Daten (300 MHz, CDCl₃): δ =2,6 (q, 2H, Ar-<u>CH₂CH₃</u>), 4,3 (q, 2H, O-CH₂CH₃), 7,3, 7,35 (2s, 2H, ArH), 7,6, 7,9 (2s, 2H, Pyr H) ppm

In Analogie zu Beispiel (XII-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XII)

Fp.°C	87	
R8	C ₂ H ₅	
Q	(CH ₂)2-	
A	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - C ₂ H ₅	
Z	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
¥	н	
×	ХП-2 СН3 С2Н5 Н	
8	CH3	
Bsp Nr.	ХП-2	

Beispiele nach Verfahren Q

Beispiel XXXII-1

(4-N-[4-Chlorpyrazolyl]-2,6-dimethyl)phenylessigsäuremethylester

16,6 g (162 mmol) 4-Chlorpyrazol, 10,3 g (54 mmol) Kupfer(I)iodid und 56 g (405 mmol) Kalium-carbonat (trocken) werden unter Argonatatmosphäre in 350 ml absolutem DMF vorgelegt und 5 min gerührt. Anschließend werden 34,7 g (135 mmol) (4-Brom-2,6-dimethyl)phenylessigsäure-methylester langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei 105°C über vier Tage gerührt. Dabei wird der Reaktionsverlauf per GC kontrolliert und nach jeweils 24 Stunden (insgesamt dreimal) 2,6 g (13,5 mmol) Kupfer(I)iodid und 4,15 g (40,5 mmol) 4-Chlorpyrazol zugesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand über eine kurze Fritte mit Kieselgel filtriert und anschließend chromatographisch aufgereinigt.

Ausbeute: 17,2 g (46 %).

¹H-NMR {400 MHz, CDCl₃}: 2.38 (s, 6H, CH₃); 3.70 (s, 3H, OCH₃); 3.71 (s, 2H, CH₂); 7.31 (s, 2H, Ph-H); 7.61 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 7.88 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

In Analogie zu Beispiel (XXXII-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (XXXII).

(2-Ethyl-4-N-[4-methoxypyrazolyl]-6-methyl)phenylessigsäuremethylester

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.15 (t, ³J_{HH}= 7 Hz, 3H, CH₃); 2.28 (s, 3H, CH₃); 2.64 (q, ³J_{HH}= 7 Hz, 2H, CH₂); 3.62 (s, 3H, OCH₃); 3.73 (s, 2H, CH₂); 3.76 (s, 3H, OCH₃); 7.46 (m, 2H, Ph-H); 7.50 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.24 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

MS/CI: 289 (M+1).

Beispiel XXXII-3

(2,6-Dimethyl-4-N-[4-methoxypyrazolyl])phenylessigsäuremethylester

10

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.30 (s, 6H, CH₃); 3.62 (s, 3H, OCH₃); 3.71 (s, 2H, CH₂); 3.76 (s, 3H, OCH₃); 7.46 (s, 2H, Ph-H); 7.50 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.22 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

$(2, 6-Diethyl-4-N-[4-chlor pyrazolyl]) phenylessigs \"{a}uremethylester$

 1 H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.18 (t, 3 J_{HH}= 7 Hz, 6H, CH₃); 2.61 (q, 3 J_{HH}= 7 Hz, 4H, 5 CH₂); 3.57 (s, 3H, OCH₃); 3.79 (s, 2H, CH₂); 7.50 (m, 2H, Ph-H); 7.84 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.79 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

MS/CI: 307(M+1).

Beispiel XXXII-5

(2,6-Dimethyl-4-N-[4-cyanopyrazolyl])phenylessigsäuremethylester

10

1_{H-NMR} {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.31 (s, 6H, CH₃); 3.62 (s, 2H, CH₂); 3.74 (s, 3H, OCH₃); 7.52

$(2, 6-Dimethyl-4-N-[3-chlor triazolyl]) phenylessigs \"{a}uremethyle ster$

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.26 (s, 6H, CH₃; 3.55 (s, 2H, CH₂); 3.79 (s, 3H, OCH₃); 7.44 (s, 2H, Ph-H); 9.22 (s, 1H, Triazolyl-H).

MS/CI: 280 (M+1).

Beispiel XXXII-7

$(3-N-[4-Chlorpyrazolyl])-6-methyl] phenylessigs \"{a}uremethylester$

10 ¹H-NMR {400 MHz, CDCl₃}: 2.32 (s, 3H, CH₃); 3.67 (s, 2H, CH₂); 3.70 (s, 3H, OCH₃); 7.22 (m, 1H, Ph-H); 7.40 (m, 1H, Ph-H); 7.50 (m, 1H, Ph-H); 7.60 (s, 1H, Pyrazolyl-H).
Pyrazolyl-H).

CC MOICT SEE MALIN

(2-Chlor-6-ethyl-4-[4-chlorpyrazolyl])phenylessigsäuremethylester

$$\begin{array}{c|c} \operatorname{CH}_3 \\ \\ \\ \operatorname{CO}_2\operatorname{CH}_3 \end{array}$$

 1 H-NMR 1 {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.18 (t, 3 J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH₃); 2.72 (q, 3 J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH₂); 3.64 (s, 3H, OCH₃); 3.89 (s, 2H, CH₂); 7.69 (m, 1H, Ph-H); 7.81 (m, 1H, Ph-H); 7.89 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.88 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

MS/CI: 313 (M+1).

Beispiel XXXII-9

(2-Chlor-6-ethyl-4-[4-chlorpyrazolyl)phenylessigsäuremethyl-ester

10

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.18 (t, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 3H, CH₃); 2,72 (q, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 2H, CH₂); 3,64 (s, 3H, OCH₃): 3.89 (s, 2H, CH₂); 7,69 (m, 1H, Ph-H);); 7,81 (m, 1H, Ph-H); 7,89 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8,88 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

MS/CI: 313 (M+1).

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1,18 (t, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 3H, CH₃): 2,59 (q, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 2H, CH₂); 3,59 (s, 3H, OCH₃); 3,72 (s, 2H, CH₂); 7,51 (m, 2H, Ph-H); 7,89 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8,78 (s, 1H, Pyrazolyl-H).

5 MS/CI: 313 (M+1).

Beispiel XXVIII-1

(4-N-[4-Chlorpyrazolyl])-2,6 dimethyl)phenylessigsäure

17,2 g (61,7 mmol) (4-[4-Chlorpyrazolyl]-2,6-dimethyl)phenylessigsäure werden in 160 ml Methanol gelöst und anschließend mit 4,2 g (74 mmol) Kaliumhydroxid in 160 ml Wasser für 12 Stunden auf 80°C erhitzt. Methanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand auf pH 3 gestellt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet.

WO 2004/111042

(2-Ethyl-4-N-[4-methoxypyrazolyl]-6-methyl)phenylessigsäure

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.17 (t, ³J_{HH}= 7 Hz, 3H, CH₃); 2.30 (s, 3H, CH₃); 2.65 (q, ³J_{HH}= 7 Hz, 2H, CH₂); 3.63 (s, 2H, CH₂); 3.77 (s, 3H, OCH₃); 7.45 (m, 2H, Ph-H); 7.50 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.23 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 12.5 (s, 1H, OH).

MS/CI: 275 (M+1).

Beispiel XXVIII-3

(2,6-Dimethyl-4-N-[4-methoxypyrazolyl])phenylessigsäure

10

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.30 (s, 6H, CH₃); 3.61 (s, 2H, CH₂); 3.82 (s, 3H, OCH₃); 7.44 (s, 2H, Ph-H); 7.50 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.21 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 12.4 (s, 1H, OH).

(2,6-Diethyl-4-N-[4-chlorpyrazolyl])phenylessigsäure

$$H_3C$$
 OH
 H_3C
 OH

 1 H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.18 (t, 3 J_{HH}= 8 Hz, 6H, CH₃); 2.63 (q, 3 J_{HH}= 8 Hz, 4H, 5 CH₂); 3.67 (s, 2H, CH₂); 7.50 (s, 2H, Ph-H); 7.85 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.79 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 12.5 (s, 1H, OH).

MS/CI: 293 (M+1).

Beispiel XXVIII-5

$(2,6-Dimethyl-4-N-[4-carboxylatopyrazolyl]) phenylessigs \"{a}ure$

10

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.32 (s, 6H, CH₃); 3.64 (s, 2H, CH₂); 7.52 (s, 2H, Ph-H); 8.09 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.87 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 12.3 (s, 2H, OH).

(2,6-Dimethyl-4-N-[3-chlortriazolyl])phenylessigsäure

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 2.26 (s, 6H, CH₃); 3.56 (s, 2H, CH₂); 7.44 (s, 2H, Ph-H); 9.22 (s, 1H, Triazolyl-H); 12.2 (s, 1H, OH).

MS/CI: 266 (M+1).

Beispiel XXVIII-7

(3-N-[4-Chlorpyrazolyl]-6-methyl)phenylessigsäure

10 ¹H-NMR {400 MHz, CDCl₃}: 2.34 (s, 3H, CH₃); 3.71 (s, 2H, CH₂); 7.26 (m, 1H, Ph-H); 7.40 (m, 1H, Ph-H); 7.52 (m, 1H, Ph-H); 7.62 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 7.85 (s, 1H, Pyrazolyl-H); Säure-OH nicht detektiert.

Beispiel XXVIII-8

(7_Chlor_6_athul_4_14_chlornurgzalull)nhanulaceiacanra

(2-Chlor-6-ethyl-4-[4-chlorpyrazolyl])phenylessigsäure

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.17 (t, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 3H, CH₃); 2,71 (q, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 2H, CH₂); 3,79 (s, 2H, CH₂); 7.69 (m, 1H, Ph-H); 7.79 (m, 1H, Ph-H); 7,91 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.88 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 12.6 (s, 1H, OH).

MS/CI: 299 (M+1).

Beispiel XXVIII-10

(2-Ethyl-6-methyl-4-[4-chlorpyrazolyl])phenylessigsäure

10

¹H-NMR {400 MHz, DMSO-d₆}: 1.19 (t, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 3H, CH₃); 2.60 (q, ${}^{3}J_{HH} = 7$ Hz, 2H, CH₂); 3,81 (s, 2H, CH₂); 7,52 (m, 2H, Ph-H); 7.83 (s, 1H, Pyrazolyl-H); 8.62 (s, 1H, Pyrazolyl-H); OH not detected.

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 228 -

<u>Anwendungsbeispiele</u>

Beispiel A

Meloidogyne-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larven-Suspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass keine Gallen gefunden wurden; 0 % bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle A

pflanzenschädigende Nematoden

Meloidogyne-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Wirkung in % nach 14 ^d
Bsp I-1-a-2	20	100
Bsp I-6-a-2	20	100

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127
- 230 -

Beispiel B

Myzus-Test (Spritzbehandlung)

Lösungsmittel: 78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Chinakohlblattscheiben (Brassica pekinensis), die von der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 231 -

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in g/ha	in % nach $4^{ m d}$
		•
D X 1 0	100	90
Bsp I-1-a-3	100	80

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 232 -

Beispiel C

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirktoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

10

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Bsp I-6-a-1	500	90
Bsp I-7-a-1	500	100
Bsp I-7-a-2	500	100

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 234 -

Beispiel D

Spodoptera frugiperda-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda)

10 besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 235 -

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
Bsp I-1-a-1	100	85

Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Lösungsmittel: 78

78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

0,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenblattscheiben (Phaseolus vulgaris), die von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 237 -

Tabelle E

pflanzenschädigende Milben Tetranychus-Test (OP-resistent/Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 4 ^d
Bsp I-1-a-2	20	90
·	•	

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 238 -

Beispiel F

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

WO 2004/111042

<u>Tabelle F</u>
Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
Bsp. I-6-a-2	100	97

..

Beispiel G

5

In vitro-Test zur ED₅₀-Bestimmung bei Mikroorganismen

In die Kavitäten von Mikrotiterplatten wird eine methanolische Lösung des zu prüfenden Wirkstoffs, versetzt mit dem Emulgator PS16, pipettiert. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, werden je Kavität 200µl Potatoe-Dextrose-Medium hinzugefügt.

Das Medium wurde vorher mit einer geeigneten Konzentration von Sporen bzw. Mycel des zu prüfenden Pilzes versetzt.

Die resultierenden Konzentrationen des Wirkstoffs betragen 0.1, 1, 10 und 100 ppm. Die resultierende Konzentration des Emulgators beträgt 300 ppm.

Die Platten werden anschließend 3-5 Tage auf einem Schüttler bei einer Temperatur von 22°C inkubiert, bis in der unbehandelten Kontrolle ein ausreichendes Wachstum feststellbar ist.

Die Auswertung erfolgt photometrisch bei einer Wellenlänge von 620 nm. Aus den Messdaten der verschiedenen Konzentrationen wird die Wirkstoffdosis, die zu einer 50 %igen Hemmung des Pilzwachstums gegenüber der unbehandelten Kontrolle führt (ED₅₀), berechnet.

Tabelle G

In vitro-Test zur ED_{50} -Bestimmung bei Mikroorganismen

Wirkstoff	Mikroorganismus	ED ₅₀ -Wert
Bsp. I-6-a-2	Botrytis cinerea	< 0,1
Bsp. I-6-c-1	Botrytis cinerea	< 0,1

O

Beispiel H

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkyarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

10

15 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

- 243 -

Beispiel I

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkyarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung bespritzt so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro
10 Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

15 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Sinapis	80
Amaranthus	100
Setaria	100
Echinochloa	100
Avena fatua	100
Alopecurus	100
g a.i./ha	250
Gewächshaus	Bsp. I-1-a-2
Pre-emergence	

J. Herbizide Wirkung im Vorauslauf

5

10

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von benetzbaren Pulvern (WP) bzw. emulgierbaren Konzentraten (EC) formulierten Testverbindungen werden dann als wässrige Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2% Netzmittel in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

- 245 -

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Auflaufschäden an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 246 -

K. Herbizide Wirkung im Nachauflauf

5

10

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) bzw. emulgierbare Konzentrate (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter Zusatz von 0,2% Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100% Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

1	
Sorghum	06
Setaria	100
Echinochloa	100
Zuckerrüben	0
g a.i./ha	320
Gewächshaus	Bsp. I-1-a-1 (EC)
post-emergence	

Versuchsbeschreibung für Profiling-Versuche

L. Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfasertöpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, während der Vegetationsperiode auch im Freien außerhalb des Gewächshauses, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 – 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Ein- bis Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmittel (0,2 bis 0,3 %) auf die Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

5

10

Die Kulturpflanzen werden vor der Anwendung der Testsubstanzen mit dem Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandmenge gespritzt

(üblicherweise 1 Tag vor der Anwendung der Prüfsubstanzen).

Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden. WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 249 -

Gefäßversuche mit Getreide im Gewächshaus

<u>Tabelle</u>

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommerweizen beobachtet (%)
I-1-a-2	25	50
I-1-a-2 + Mefenpyr	25 + 100	10

5 <u>Tabelle</u>

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)
I-1-a-6	100	20
I-1-a-6 + Mefenpyr	100 + 100	. 0

<u>Tabelle</u>

10

	Aufwandmenge g a.i./ha	Sommergerste beobachtet (%)	Sommerweizen Beobachtet (%)
I-1-a-7	25	95	60
I-1-a-7 + Mefenpyr	25 + 100	50	15

<u>Tabelle</u>

	Aufwandmenge	Sommergerste	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)	beobachtet (%)
Bsp. I-2-a-6	100	20	15
	50	10	15
Bsp. I-2-a-6	100 + 100	5	10
+ Mefenpyr	50 + 100	0	10

<u>Tabelle</u>

5

	Aufwandmenge	Sommergerste	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)	beobachtet (%)
Bsp. I-2-a-5	100	20	40
	50	15	20
Bsp. I-2-a-5	100 + 100	0	10
+ Mefenpyr	50 + 100		0

<u>Tabelle</u>

	Aufwandmenge	Sommergerste	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)	beobachtet (%)
Bsp. I-2-b-5	· 100	20	40
	50	· 15	40

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127 - 251 -

Beispiel L

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt:

Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

15

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Domp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

Beispiel M

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

in welcher

10

5 X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio steht,

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Nitro oder Cyano stehen,

Z für einen jeweils gegebenenfalls gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten über ein Stickstoffatom an den Phenylring gebundenen Heterocyclus steht, der durch ein bis zwei Carbonylgruppen unterbrochen sein kann,

15 CKE für eine der Gruppen

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 254-

worin

5

10

15

20

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein (im Falle von CKE=8 ein weiteres) Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.

A und Q¹ gemeinsam für gegebenenfalls durch Halogen oder Hydroxy substituiertes Alkandiyl oder durch jeweils gegebenenfalls substituiertes

Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

 Q^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

 Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

 Q^3 für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder

 ${\rm Q}^3$ und ${\rm Q}^4$ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{6} R^{5} (e), E (f) oder R^{7} (g)

steht,

worin

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, E

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für Sauerstoff oder Schwefel steht, M

 R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen

5

10

15

20

10

15

20

25

.30

- sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.
- 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - X für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, Nitro, Cyano oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Benzyloxy oder Benzylthio steht,
 - W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, Nitro oder Cyano stehen,
 - Z für gegebenenfalls substituiertes über ein Stickstoffatom an den Phenylring gebundenes Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Pyrrolyl, Indolyl, Benzimidazolyl, Benzpyrazolyl, Benztriazolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Piperazidinyl, Morpholinyl oder Thiomorpholinyl steht,

CKE für eine der Gruppen

15

A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gege-10 benenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen, Phenyl-C1-C6-alkyl oder Naphthyl-C₁-C₆-alkyl steht,

> für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl steht, oder В

und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C3-C10-A, B Cycloalkyl oder ungesättigtes C5-C10-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach

10

25

30

- 258-

oder zweifach durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls einfach bis vierfach durch C₁-C₄-Alkyl substituierte Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht, oder
 - A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgrup-

15

pierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen (AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

10 enthalten ist, oder

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₄-C₆-Alkendiyl stehen, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

15

$$\begin{array}{c}
O \\
C \\
C
\end{array};$$

$$C = N - R^{13};$$

$$C = N - R^{14};$$

$$C = R^{17};$$

$$C = R^{19};$$

$$C = R^{19$$

enthält oder durch eine C₁-C₂-Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

Q1 für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

 Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen,

q3 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis dreifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituierten C₃-C₇-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

10

5

15

20

10

15

für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für gegebenenfalls einfach bis neunfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch einfach bis fünffach Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff

c

5

10

15

20

oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht oder

 ${
m R}^{13}$ und ${
m R}^{14}$ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen oder

- R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,
- R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder
- R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino stehen.
- 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- 25 X für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,
 - W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy stehen,
 - Z für einen der Reste

V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

V² für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

V¹ und V² gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis vierfach durch Fluor substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Sauerstoff unterbrochen sein kann oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Butadienyl stehen,

10 CKE für eine der Gruppen

A
$$O$$
-G O

10

15

20

25

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-3), (I-4), (I-6) und (I-7)) jeweils einfach bis zweifach gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

B für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxyl-C₁-C₂-alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₇-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₆-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert ist mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff oder Methyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierte Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyloder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff oder Methyl steht,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff oder Methyl steht,

10

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, oder

A und D gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe,
Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten C₁-C₂-Alkyl
oder C₁-C₂-Alkoxy in Frage kommen oder

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

- 267-

AD-10

oder

5

10

15

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₄-Alkendiyl stehen oder

Q¹ für Wasserstoff steht,

Q² für Wasserstoff steht,

 Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $\mathrm{C}_1\text{-}\mathrm{C}_3\text{-}\mathrm{Alkyl}$ stehen,

Q³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht, oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, mit der Maßgabe, dass dann A für Wasserstoff oder Methyl steht, oder

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

15

30

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht,

- R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl,
- für gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- 20 R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,
 - R⁵ für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio steht,

10

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

R⁷ für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- 4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Chlor steht,
 - X für Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy steht,
- 15 Y für Wasserstoff oder Methyl steht,
 - Z für einen der Reste

V¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Cyano steht,

20 CKE für eine der Gruppen

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, für Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und nur im Fall der Verbindungen der Formel (I-5) für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht oder

• 5

10

15

20

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder iso-Butoxy substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₆-Cycloalkyl, welches durch mit zwei nicht direkt benachbarten Sauerstoffatomen enthaltende Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-

15

Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, mit der Maßgabe, dass dann Q^3 für Wasserstoff steht,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl, für Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Pyridyl stehen,

oder

A und D gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für die Gruppe AD-1

A und Q^1 gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C_3 - C_4 -Alkandiyl stehen oder

- Q¹ für Wasserstoff steht,
- Q² für Wasserstoff steht,
- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder iso-Propyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, mit der Maßgabe, dass dann A für Wasserstoff steht,

10

20

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $-SO_{2}$ R^{3} (d), R^{6} R^{7} (e), E (f) oder R^{7} (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-alkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,

- R² für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 - R³ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 - R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro,

Cyano, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Fluoralkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Fluoralkylthio oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

- R⁵ für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio steht,
- für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl steht,
 - R⁷ für Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl oder Allyl steht,
 - R⁶ und R⁷ für einen C₄-C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - 5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- 15 W für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
 - X für Chlor, Methyl oder Ethyl steht,
 - Y für Wasserstoff steht,
 - Z für den Rest in der 4- oder 5-Position

20 V¹ für Chlor oder Methoxy steht,

CKE für eine der Gruppen

- A für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Cyclopropyl steht,
- B für Wasserstoff oder Methyl steht, oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituiert ist, mit der Maßgabe, dass dann Q³ für Wasserstoff steht,
 - D für Wasserstoff steht,

oder

5

- 10 A und D gemeinsam für C₃-C₅-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt ist
 - Q¹ für Wasserstoff steht,
 - Q² für Wasserstoff steht,
 - Q³ für Methyl steht,
- 15 Q⁴ für Methyl steht, oder
 - Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, mit der Maßgabe, dass dann A für Wasserstoff steht,
 - Q⁵ für Wasserstoff steht,
- 20 Q⁶ für Wasserstoff steht,

WO 2004/111042

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- L für Sauerstoff steht und
- 5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
 - R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 -alkyl steht,
 - R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl oder Benzyl steht.
 - 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
- 10 (A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2 R^8} B \\ D \xrightarrow{N} Q \\ W \xrightarrow{Z} Y$$
 (II)

10

15

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

$$B \xrightarrow{A \text{ HO } X} Y$$
 $S \xrightarrow{Q \text{ W}} Z$
(I-3-a)

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (IV)

5

10

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

V für Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(D) Verbindungen der Formel (I-4-a)

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

Verbindungen der Formel (V)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

CHA
$$\begin{array}{c|c}
| & & \\
D - C - OSi(R^8)_a
\end{array}$$
(Va)

in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (VI)

10 in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(E) Verbindungen der Formel (I-5-a)

in welcher

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (VII)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (VI)

10

5 .

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

15 (F) Verbindungen der Formel (I-6-a)

$$A$$
 OH X Y Z Q^1 Q^2 Q W Z $(I-6-a)$

in welcher

A, B,Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 O
 X
 Y
 Z
 $(VIII)$

5

10

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

 R^8 für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert,

Verbindungen der Formel (I-7-a) (G)

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^6
 W
 Z
 $(I-7-a)$

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Verbindungen der Formel (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^6
 X
 Z
(IX)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(H) Verbindungen der Formel (I-8-a)

10

5

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (X)

15

in welcher

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Verbindungen der Formel (VI)

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt, oder

ß) mit Verbindungen der Formel (XI)

$$\begin{array}{c|c} Y & & & \\ \hline & & & \\ Z & & & \\ \hline & & & \\ W & O & \\ \end{array}$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

und U für NH2 oder O-R8 steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, oder

γ) Verbindungen der Formel (XII)

$$\begin{array}{c|c}
X & A \\
N & CO_2R^8 \\
Z & W & CO_2R^8
\end{array}$$
(XIII)

15

5

10

in welcher

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 283-

A, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

- (I) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-8-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XIII)

10

5

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XIV)

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (XIV)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

20

25

15

(J) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XV)

R²-M-CO-Cl

(XV)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(K) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-8-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XVI)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XVI)

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

20 (L) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-8-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

15

20

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XVII)

$$R^3$$
-SO₂-CI (XVII)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(M) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-8-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVIII)

$$Hal - P \qquad (XVIII)$$

$$L \quad R^5$$

in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-8-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XIX) oder (XX)

- 286-

$$\mathsf{Me}(\mathsf{OR}^{10})_{t} \quad (\mathsf{XIX}) \qquad \qquad \mathsf{R}^{10} \quad \mathsf{N}^{-11} \quad (\mathsf{XXX})$$

in welchen

5

10

15

20

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

für die Zahl 1 oder 2 und

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- (O) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-8-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-8-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XXI)

$$R^6-N=C=L$$
 (XXI)

in welcher

R6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

 (β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XXII)

$$\begin{array}{c|c}
R^6 & \downarrow & \downarrow \\
R^7 & N & CI
\end{array}$$
(XXII)

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt,

(P) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1) bis (I-8), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, Verbindungen der Formel (I-1'bis (I-8'),

(I-1'):

(I-2'):

(I-3'):

(I-4'):

$$A \longrightarrow O X$$
 $G - O X$
 Z'

(I-5'):

(I-6'):

- 288-

(I-7'): (I-8'):

$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 Q^6
 X
 Y

$$G-O$$
 X
 Y
 Z'

in welchen

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z' für Chlor, Brom, Jod steht,

mit NH-Heterocyclen der Formel (XXIII)

H-Z (XXIII)

in welcher

5

10

Z die oben angegebene Bedeutung hat und

in Gegenwart eines Lösungsmittels, einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Kupfer-I-Salze in Frage kommen.

7. Verbindungen der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B \\ D \xrightarrow{N} Q \\ W \xrightarrow{Z} Y$$
 (II)

in welcher

A, B, D, W, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

5 9. Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z, V und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindungen der Formel (VI)

in welcher

10

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben.

11. Verbindungen der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 O
 X
 Y
 Z
 $(VIIII)$

in welcher

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutung hat.

5 12. Verbindungen der Formel (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^6
 X
 Z
 (IX)

in welcher

A, B, R⁸, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

13. Verbindungen der Formel (XI)

10

in welcher

U, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

14. Verbindungen der Formel (XII)

in welcher

A, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben.

5 15. Verbindungen der Formel (XXV)

in welcher

T, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

16. Verbindungen der Formel (XXVI)

10

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

17. Verbindungen der Formel (XXX)

$$Z \xrightarrow{X} D \qquad C \equiv N \qquad (XXXX)$$

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

5 18. Verbindungen der Formel (XXVIII)

$$\begin{array}{c} X \\ Z \\ \hline \\ Z \\ \hline \\ W \\ \hline \\ CO_2H \\ \end{array} \qquad (XXVIII)$$

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

19. Verbindungen der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c}
Y \\
Z
\end{array}$$

$$CO_2R^8$$
(XXXII)

10

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben.

20. Verbindungen der Formel (XXXIV)

WO 2004/111042 PCT/EP2004/006127

- 293-

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

21. Verbindungen der Formel (XXXV)

5 in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

22. Verbindungen der Formel (XXXVI)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^8 \\
X & Q^1 \\
Q^2 \\
Q & A \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO_2R^8 \\
CO_2R^8
\end{array}$$
(XXXVI)

in welcher

10 A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

23. Verbindungen der Formel (XXXIX)

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

PCT/EP2004/006127

24. Verbindungen der Formel (XL)

$$\begin{array}{c|c}
CO_2R^8 \\
X & Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
Z & Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
Q^6 & Q^5 & Q^4 \\
Q^8 & Q^8 & Q^8
\end{array}$$
(XL)

in welcher

A, B, O³, O⁴, O⁵, O⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

5 und

R⁸ und R⁸' für Alkyl stehen.

- 25. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide und/oder Fungizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzen bewuchs und/oder Pilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I)
 gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 - 27. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs und/oder Pilzen.
- 28. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden und/oder Fungiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 - 29. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden und/oder Fungiziden.
- 30. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als
 20 Komponenten
 - (a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welcher CKE,W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

5

10

15

20

25

30

35

- 295-

(b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocetmexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), a-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flur-4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim azole), (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifenethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Di-2-Propenyl-1-oxa-4-azaspirochlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), [4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbon-1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäuresäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylethylester,

5

10

15

20

1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäureester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonchinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-yl-ester, säure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlorchinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)methyl-harnstoff (alias amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_n = \bigcap_{A^1 \in \mathbb{R}^{21}} (IIa)$$

25 oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^{3}$$

$$X^{2}$$

$$A^{2}$$

$$B^{22}$$
(IIb)

oder der Formel (IIc)

$$R^{23}$$
 N R^{24} (IIc)

wobei

10

15

20

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

5 A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

$$R^{26}$$
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 OR^{27}
 R^{26}
 $O-N$

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

R²¹ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

R²² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

R²³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Di-

5

10

oxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

- R²⁶ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,
 - R²⁸ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- 15 X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

20 der allgemeinen Formel (IId)

$$O \xrightarrow{R^{30}} (X^5)_n$$

$$SO_2$$

$$O \xrightarrow{N} (X^4)_n$$

$$SO_2$$

$$O \xrightarrow{N} (X^4)_n$$

$$(IId)$$

oder der allgemeinen Formel (IIe)

wobei

5

10

15

20

25

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

R²⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³¹ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

R³² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

R³³ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und

- K⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.
- 31. Mittel nach Anspruch 30, bei dem die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen

und

10

- 32. Mittel gemäß einem der Ansprüche 30 oder 31, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.
- Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet,
 dass man ein Mittel gemäß Anspruch 30 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken
 lässt.
 - 34. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 30 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzenwuchs.
- Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 30 und die die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung gemäß Anspruch 1 in zeitlich naher Abfolge getrennt auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int(onal Application No PCI/EP2004/006127

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 C07D403/10 C07E C07D491/10 C07D495/10 C07D513/04 C07D405/10 C07D498/04 C07D491/04 C07D493/10 C07D231/36 C07D487/04 C07D231/16 C07D231/18 A01N43/56 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X WO 01/17973 A (WENDEBORN SEBASTIAN; 1-29 MAETZKE THOMAS (CH); SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 15 March 2001 (2001-03-15) claims page 53 - page 54 X WO 99/43649 A (WETCHOLOWSKY INGO : DREWES 1-29 MARK WILHELM (DE); ERDELEN CHRISTOPH (DE);) 2 September 1999 (1999-09-02) cited in the application claims pages 164-196 page 40 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the citation or other special reason (as specified) document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 17 September 2004 01/10/2004 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Kollmannsberger, M

Int. onal Application No PCT/EP2004/006127

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/09092 A (DREWES MARK WILHELM; ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); BAYE) 8 February 2001 (2001-02-08) claims page 13	1-29
X	DE 101 39 465 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 20 February 2003 (2003-02-20) claims	1–35
X	WO 99/55673 A (WETCHOLOWSKY INGO; DREWES MARK WILHELM (DE); ERDELEN CHRISTOPH (DE);) 4 November 1999 (1999-11-04) cited in the application claims page 42	1-29
X	US 6 458 965 B1 (WETCHOLOWSKY INGO ET AL) 1 October 2002 (2002-10-01) claims	1-29
X	US 3 644 409 A (FELDER ERNST ET AL) 22 February 1972 (1972-02-22) claims column 3; compound K	18
X	WILLIAMS P D ET AL: "Nonpeptide oxytocin antagonists: analogs of L-371,257 with improved potency" BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, OXFORD, GB, vol. 9, no. 9, 3 May 1999 (1999-05-03), pages 1311-1316, XP004163964 ISSN: 0960-894X figure 1; compounds 20, 20B	18,19
X	NANNINI G ET AL: "NEW ANALGESIC-ANTI-INFLAMMATORY DRUGS 1-OXO-2-SUBSTITUTED ISOINDOLINE DERIVATIVES" ARZNEIMITTEL FORSCHUNG. DRUG RESEARCH, EDITIO CANTOR. AULENDORF, DE, vol. 23, no. 8, 1973, pages 1090-1100, XP002953827 ISSN: 0004-4172 table 7; compounds 48,50,51	18
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002296804 Database accession no. BRN 347923 abstract & BORSCHE; BAHR: JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., vol. 402, 1913, page 108,	19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/006127

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)				
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:					
1. X	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:				
anir	nough claims 26 and 27 relate to a method for treatment of the human or nal body, the search was carried out and was based on the stated effects he compound or composition.				
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:				
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).				
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)				
This In	ternational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:				
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.				
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.				
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:				
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:				
Rema	rk on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.				

PCT/EP2004/006127

mormanon on barent taking members

Patent family Publication Publication Patent document member(s) cited in search report date date 15-03-2001 WO 0117973 Α ΑU 7514600 A 10-04-2001 15-03-2001 CA 2382432 A1 CN 1377358 T 30-10-2002 WO 0117973 A2 15-03-2001 EP 1230245 A2 14-08-2002 HU 0202844 A2 28-12-2002 PL 356456 A1 28-06-2004 Α 02-09-1999 19808261 A1 WO 9943649 DE 28-10-1999 AU 749786 B2 04-07-2002 ΑU 2523199 A 15-09-1999 9909243 A BR14-11-2000 CA 2322158 A1 02-09-1999 CN 1298390 T 06-06-2001 WO 9943649 A1 02-09-1999 EP 1056717 A1 06-12-2000 JP 2002504538 T 12-02-2002 US 2002188136 A1 12-12-2002 US 6417370 B1 09-07-2002 US 2004167031 A1 26-08-2004 ZA 9901568 A 27-08-1999 19935963 A1 WO 0109092 Α 08-02-2001 DE 01-02-2001 AU-6275200 A 19-02-2001 BR 0012877 A 09-04-2002 WO 0109092 A1 08-02-2001 EP 1204638 A1 15-05-2002 JP 2003506352 T 18-02-2003 US 6642180 B1 04-11-2003 DE 10139465 Α 20-02-2003 DE 10139465 A1 20-02-2003 CA 2456776 A1 20-02-2003 WO 03013249 A1 20-02-2003 EP 1418811 A1 19-05-2004 WO 9955673 04-11-1999 А DE 19818732 A1 28-10-1999 16-11-1999 ΑU 3421599 A BR 9910034 A 26-12-2000 WO 9955673 A1 04-11-1999 EP 1075465 A1 14-02-2001 JP 2002513002 T 08-05-2002 US 2003096806 A1 22-05-2003 US 6451843 B1 17-09-2002 US 6458965 01-10-2002 DE 19813354 A1 **B**1 30-09-1999 AU 751256 B2 08-08-2002 ΑU 3414799 A 18-10-1999 BR 9909143 A 05-12-2000 CA 2325526 A1 30-09-1999 CN 1303375 11-07-2001 Т WO 9948869 A1 30-09-1999 EP 1066258 A1 10-01-2001 ID 26974 A 22-02-2001 JP 2002507599 12-03-2002 200002752 T2 TR 21-12-2000 2003073851 A1 US 17-04-2003 US 2004127365 A1 01-07-2004

tormation on patent tailing members

Im onal Application No
PCT/EP2004/006127

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3644409 A	22-02-1972	СН	483260 A	31-12-1969
		CH	490857 A	31-05-1970
		DD	69885 A	
		AT	280270 B	10-04-1970
		ΑT	277449 B	29-12-1969
		BE	713267 A	16-08-1968
		CA	925871 A1	08-05-1973
		CS	155180 B2	30-05-1974
		DE	1770112 A1	16-03-1972
		DK	118604 B	14-09-1970
		ES	352403 A1	01-07-1969
•		FR	7488 M	08-12-1969
		FR	1589051 A	23-03-1970
	•	GB	1223161 A	24-02-1971
		NL	135437 C	
		NL	6802449 A	07-10-1968
		NO	127445 B	25-06-1973
		SE	324778 B	15-06-1970
		YU	75768 A ,B	31-08-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen int

PCT/EP2004/006127 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D403/10 C07D491/10 C07D495/10 C07D513/04 C07D405/10 C07D493/10 C07D487/04 C07D498/04 C07D491/04 C07D231/36 C07D231/16 C07D231/18 A01N43/56 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO7D A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr. X WO 01/17973 A (WENDEBORN SEBASTIAN; 1-29 MAETZKE THOMAS (CH); SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Ansprüche Seite 53 - Seite 54 1-29 X WO 99/43649 A (WETCHOLOWSKY INGO; DREWES MARK WILHELM (DE): ERDELEN CHRISTOPH (DE);) 2. September 1999 (1999-09-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seiten 164-196 Seite 40 -/--X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Slehe Anhang Patentfamilie *T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kellidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung en dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17. September 2004 01/10/2004 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Kollmannsberger, M

in phales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006127

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°		enden Teile Betr. Anspruch Nr.
х	WO 01/09092 A (DREWES MARK WILHELM; ERDELEN CHRISTOPH (DE); FEUCHT DIETER (DE); BAYE) 8. Februar 2001 (2001-02-08) Ansprüche Seite 13	1-29
X	DE 101 39 465 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Ansprüche	1–35
Х	WO 99/55673 A (WETCHOLOWSKY INGO; DREWES MARK WILHELM (DE); ERDELEN CHRISTOPH (DE);) 4. November 1999 (1999-11-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 42	1–29
X	US 6 458 965 B1 (WETCHOLOWSKY INGO ET AL) 1. Oktober 2002 (2002-10-01) Ansprüche	1-29
х	US 3 644 409 A (FELDER ERNST ET AL) 22. Februar 1972 (1972-02-22) Ansprüche Spalte 3; compound K	18
X .	WILLIAMS P D ET AL: "Nonpeptide oxytocin antagonists: analogs of L-371,257 with improved potency" BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, OXFORD, GB, Bd. 9, Nr. 9, 3. Mai 1999 (1999-05-03), Seiten 1311-1316, XP004163964 ISSN: 0960-894X Abbildung 1; compounds 20, 20B	18,19
X	NANNINI G ET AL: "NEW ANALGESIC-ANTI-INFLAMMATORY DRUGS 1-0X0-2-SUBSTITUTED ISOINDOLINE DERIVATIVES" ARZNEIMITTEL FORSCHUNG. DRUG RESEARCH, EDITIO CANTOR. AULENDORF, DE, Bd. 23, Nr. 8, 1973, Seiten 1090-1100, XP002953827 ISSN: 0004-4172 Tabelle 7; compounds 48,50,51	18
X	DATABASE BEILSTEIN BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; XP002296804 Database accession no. BRN 347923 Zusammenfassung & BORSCHE; BAHR: JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE., Bd. 402, 1913, Seite 108,	19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen PCT/EP2004/006127

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1. X Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Obwohl die Ansprüche 26 und 27 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers beziehen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung/Zusammensetzung.
Ansprüche Nr. well sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. well es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
<i>;</i> *
·
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchlerbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher-chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

PCT/EP2004/006127

Im Recherchenberic angeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0117973	A	15~03~2001	AU CA CN WO EP HU PL	7514600 A 2382432 A1 1377358 T 0117973 A2 1230245 A2 0202844 A2 356456 A1	10-04-2001 15-03-2001 30-10-2002 15-03-2001 14-08-2002 28-12-2002 28-06-2004
WO 9943649		02-09-1999	DE AU AU BR CA CN WO EP US US US	19808261 A1 749786 B2 2523199 A 9909243 A 2322158 A1 1298390 T 9943649 A1 1056717 A1 2002504538 T 2002188136 A1 6417370 B1 2004167031 A1 9901568 A	28-10-1999 04-07-2002 15-09-1999 14-11-2000 02-09-1999 06-06-2001 02-09-1999 06-12-2000 12-02-2002 12-12-2002 09-07-2002 26-08-2004 27-08-1999
WO 0109092	A	08-02-2001	DE AU BR WO EP JP US	19935963 A1 6275200 A 0012877 A 0109092 A1 1204638 A1 2003506352 T 6642180 B1	01-02-2001 19-02-2001 09-04-2002 08-02-2001 15-05-2002 18-02-2003 04-11-2003
DE 10139465	A	20-02-2003	DE CA WO EP	10139465 A1 2456776 A1 03013249 A1 1418811 A1	20-02-2003 20-02-2003 20-02-2003 19-05-2004
WO 9955673	Α	04-11-1999	DE AU BR WO EP JP US	19818732 A1 3421599 A 9910034 A 9955673 A1 1075465 A1 2002513002 T 2003096806 A1 6451843 B1	28-10-1999 16-11-1999 26-12-2000 04-11-1999 14-02-2001 08-05-2002 22-05-2003 17-09-2002
US 6458965	B1	01-10-2002	DE AU AU BR CA CN WO EP ID JP TR US	19813354 A1 751256 B2 3414799 A 9909143 A 2325526 A1 1303375 T 9948869 A1 1066258 A1 26974 A 2002507599 T 200002752 T2 2003073851 A1 2004127365 A1	30-09-1999 08-08-2002 18-10-1999 05-12-2000 30-09-1999 11-07-2001 30-09-1999 10-01-2001 22-02-2001 12-03-2002 21-12-2000 17-04-2003 01-07-2004

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006127

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3644409 A	22-02-1972	СН	483260 A	31-12-1969
1		CH	490857 A	31-05-1970
Ì		DD	69885 A	
{		AT	280270 B	10-04-1970
		ΑT	277449 B	29-12-1969
		BE	713267 A	16-08-1968
		CA	925871 A1	08-05-1973
		CS	155180 B2	30-05-1974
}		DE	1770112 A1	16-03-1972
		DK	118604 B	14-09-1970
ľ		ES	352403 A1	01-07-1969
Ì		FR	7488 M	08-12-1969
		FR	1589051 A	23-03-1970
) .	•	GB	1223161 A	24-02-1971
		NL	· 135437 C	
1		NL	6802449 A	07-10-1968
		NO	127445 B	25-06-1973
		SE	324778 B	15-06-1970
}		YU	75768 A ,B	31-08-1973

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS	
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	
OTHER.	

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.